ACADÉMIE DES SCIENCES.

SEANCE DU LUNDI 24 JUILLET 1911.

PRÉSIDENCE DE M. TROOST.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — *Remarques sur les mouvements des protubérances solaires*. Note de M. H. Deslandres.

Dans une série de Notes antérieures (*Comptes rendus*, t. 152, 1911, p. 1281, 1453 et 1541, et t. 153, 1911, p. 10), j'ai indiqué une explication simple des phénomènes singuliers offerts par les protubérances et la couche supérieure de l'atmosphère solaire. Cette couche supérieure, ainsi d'ailleurs que les autres couches de l'astre, est certainement ionisée, et est aussi certainement soumise à un champ magnétique. Or ce champ agit sur les ions solaires qui se meuvent, et, en particulier, sur ceux qui s'élèvent ou s'abaissent; il explique aisément toutes les particularités de la vitesse de rotation constatées déjà dans les protubérances et la couche supérieure. Il explique aussi d'autres phénomènes, et même avec une intensité du champ qui est relativement très faible.

Je présente aujourd'hui quelques conséquences inédites de cette théorie, qui conduisent à des recherches et à des vérifications nouvelles.

L'analyse spectrale a révélé dans les protubérances hautes trois gaz principaux qui sont l'hydrogène, l'hélium et le calcium. Or les ions considérés dans la théorie peuvent être les atomes mêmes de ces gaz, portant la charge élémentaire d'électricité, et comme ils ont des masses différentes, les accélérations dues au champ magnétique sont aussi différentes et même en raison inverse des poids atomiques. Si donc on pouvait dégager et mesurer

la partie de la vitesse qui provient de cette cause, on aurait une mesure des poids atomiques ([1]).

Le résultat serait intéressant surtout pour le calcium qui offre l'anomalie suivante : les radiations solaires H et K lui sont attribuées, étant émises dans le laboratoire par tous les composés du calcium; mais elles sont plus hautes dans l'atmosphère solaire que celles dues aux deux autres gaz, l'hélium et l'hydrogène, beaucoup plus légers. Les poids atomiques des trois corps sont, en effet, 39, 4 et 1. Pour expliquer cette anomalie, Norman Lockyer a admis depuis longtemps que le calcium était dissocié dans le Soleil, et que les radiations caractéristiques H et K étaient émises par un composant plus léger. Dans l'ordre d'idées où nous sommes, les protubérances peuvent offrir un moyen d'éclaircir cette question encore obscure.

Je suis ainsi conduit à mesurer et à comparer avec soin les vitesses des divers gaz dans les protubérances; dans ce but j'ai organisé à Meudon avec l'aide de d'Azambuja et Burson un spectrographe spécial, capable d'enregistrer simultanément deux raies protubérantielles différentes. L'image solaire est projetée sur la fente collimatrice par des miroirs plans et concaves, de manière à être au point en même temps pour toutes les radiations. Le collimateur est aussi à miroir concave, et l'appareil dispersif, qui est un réseau, donne plusieurs spectres qui sont reçus par deux chambres distinctes, susceptibles d'enregistrer, d'une part, la raie K_3 du calcium ou la raie D_3 de l'hélium, et, d'autre part, la raie H_α de l'hydrogène. Les poses, avec des plaques appropriées, sont les mêmes pour les deux chambres, et l'on a ainsi, au même moment, deux raies différentes d'un même point de la protubérance, raies qui sont juxtaposées au spectre terrestre du fer.

Cet appareil spécial est employé en même temps que les grands spectrohéliographes de l'Observatoire, transformés en spectro-enregistreurs de vitesse, lesquels donnent plus rapidement et plus complètement les vitesses radiales, mais avec une seule radiation. La recherche semble en effet exiger des épreuves et des mesures nombreuses; car le problème posé, très simple d'après l'exposé théorique précédent, apparaît plus complexe dans la réalité.

Pour éclairer sa route dans ce terrain nouveau, on peut se reporter aux

---

([1]) On a signalé déjà dans les taches et aussi les protubérances des raies voisines, dues à des gaz différents ou à un même gaz, et qui ont des déplacements différents. On a expliqué le phénomène par la présence de plusieurs vapeurs vues en projection au même point, mais en réalité distinctes. Le phénomène peut tenir à la cause plus générale invoquée dans cette Note, c'est-à-dire aux différences entre les masses et les charges des atomes ou des ions.

recherches récentes de J.-J. Thomson sur les rayons d'électricité positive, et de Richardson sur les ions émis par les corps incandescents [1]. J.-J. Thomson étudie les particules électrisées déviées simultanément par un champ électrique et un champ magnétique, et de telle manière que l'effet dû à chaque champ soit aisément mesurable. Il obtient le rapport $\frac{e}{m}$ de la charge électrique à la masse et trouve qu'il correspond suivant les cas soit à l'atome du corps simple portant la charge élémentaire, soit à un multiple de cet atome, soit encore à un multiple de la charge élémentaire. On peut s'attendre à trouver les mêmes différences dans le Soleil.

Dans le laboratoire, le phénomène est d'autant plus net que le récipient où se fait l'expérience dans le vide a des dimensions plus grandes. Cette condition favorable est évidemment réalisée avec l'atmosphère solaire. Par contre, il est beaucoup plus difficile de séparer les effets dus au champ magnétique et au champ électrique; et l'observation donne non la vitesse elle-même, mais la vitesse radiale, de laquelle on devra retrancher la vitesse moyenne de rotation de la couche, pour avoir l'effet dû aux causes considérées. De plus, les ions solaires d'origine différente peuvent être plus rapprochés que dans le laboratoire, se gêner et s'entraîner mutuellement, ce qui diminue les différences de vitesse à rechercher.

Enfin, dans le laboratoire, les particules électrisées, qui sortent d'un petit trou, forment un faisceau mince, bien limité qui, sur une partie déterminée de la trajectoire, est soumis à des forces électriques et magnétiques connues. Dans le Soleil, les ions émanent d'une surface extrêmement étendue, vue seulement par la tranche, avec des vitesses d'ascension en général différentes, et sont déviés par des forces probablement variables. Les difficultés de la recherche sont beaucoup plus grandes.

Dans ces conditions, les mesures sur une même protubérance ne peuvent déceler qu'un effet moyen, un effet d'ensemble. Cette remarque s'applique aux autres phénomènes, décrits dans les Notes précédentes, et expliqués par la théorie. Prenons par exemple le phénomène suivant, déjà examiné, et rapporté à une cause électromagnétique : Souvent, dans les belles protubérances, la mesure des vitesses radiales implique à leur base une vitesse de rotation supérieure à la normale, et à une certaine hauteur une vitesse au contraire inférieure. La protubérance émane d'un filament; or, si l'on se

---

[1] Voir Thomson, *Philosophical Magazine*, t. XX, 1910, p. 753, et t. XXI, 1911, p. 255, et aussi Richardson et Hulbert, *Philosophical Magazine*, t. XX, 1910, p. 545, et Richardson, *Physical Review*, t. XXXI, p. 608.

reporte à la planche 48 du Tome IV de l'Observatoire, qui donne les vitesses verticales d'ascension du gaz le long d'un beau filament observé au centre, on constate que la vitesse y est ascendante, mais variable d'un point à l'autre. Les ions s'élèvent donc, en décrivant des hélices différentes, qui, certes, doivent s'enchevêtrer; mais, de toute façon, on a une région basse, où, d'une manière générale, les vitesses radiales sont plus grandes, et une région plus haute où les vitesses sont plus faibles, la ligne de démarcation entre les deux régions, plus ou moins nette, n'étant pas nécessairement parallèle à la surface. L'effet observé, qui est un effet d'ensemble, est bien expliqué par le champ magnétique supposé.

Cependant, il faudrait, pour la vérification complète de la théorie, pouvoir isoler un des filets hélicoïdaux de la protubérance, et reconnaître sur ce filet spécial les variations exactes de vitesse radiale imposées par le champ magnétique; or cela est impossible dans la très grande majorité des cas. Seule l'observation continue du phénomène permettra peut-être de rencontrer, et pendant un temps très court, les circonstances favorables qui sont nécessaires. Ainsi, le 11 juillet dernier, nous avons photographié plusieurs fois à Meudon, avec le petit spectrohéliographe à un prisme, une protubérance de l'Ouest, voisine de l'équateur (latitude 25° N) qui attirait l'attention par ses changements de forme. Or, vers 3^h de l'après-midi, elle a présenté la forme d'une hélice à plusieurs spires, dont l'axe était à peu près dirigé du Sud au Nord; mais l'insuffisance du personnel n'a pas permis de faire au même moment les vérifications de vitesse radiale avec d'autres appareils.

Les spires de l'hélice étaient différentes, ce qui, dans l'ordre d'idées où nous sommes, annonce des variations de la vitesse des ions ou du champ magnétique ([1]). Dans le premier exposé de la théorie, le champ magnétique a été supposé constant; mais, ainsi que je l'écrivais en janvier 1910 (*Comptes rendus*, t. 150, p. 72), chaque ion solaire subit le champ électrostatique et électromagnétique de tous les autres; et, surtout dans une protubérance aux mouvements variables, il faut s'attendre à des fluctuations notables des champs magnétiques et électriques.

([1]) L'hélice a été obtenue avec la raie K du calcium; mais, si l'on avait employé une autre raie protubérantielle, on pouvait avoir, d'après la théorie actuellement examinée, une hélice différente. La vérification exige qu'on ait deux spectrohéliographes qui, au même moment, photographient une même protubérance avec des radiations différentes; elle n'est pas facile à réaliser.

En résumé, la Note actuelle n'apporte pas de fait bien nouveau; elle expose seulement un programme de recherches nouvelles sur les protubérances. Suivant la formule posée en 1893 ([1]), il faut enregistrer d'une manière aussi continue que possible tous les éléments variables du Soleil : et un élément qui s'annonce comme intéressant est le mouvement radial des couches supérieures. Jusqu'à présent, la mesure systématique des mouvements radiaux a été appliquée seulement aux couches basses de l'atmosphère et à leur vitesse de rotation, après le beau travail de Duner sur la question. On sait que Halm a annoncé une variation de cette vitesse avec la période solaire, mais la variation de cette couche n'a pas été confirmée au Mont Wilson. Or tous les faits relatifs à la couche supérieure, et la théorie qui les explique, conduisent à admettre comme très probable une variation de la vitesse de cette couche avec la période undécennale, et c'est à elle qu'il convient surtout de s'attacher.

Une étude complète de la couche supérieure devra comprendre plusieurs mesures simultanées de vitesse radiale, poursuivies pendant plusieurs années, mesures qui porteront : 1° sur la vitesse de rotation par la méthode de Duner; 2° sur les vitesses radiales des protubérances au bord solaire; 3° sur les vitesses verticales d'ascension dans les filaments et alignements au centre du Soleil; et 4° sur la descente générale des vapeurs K_3, attribuée précédemment aux électrons négatifs et aux ions positifs qui tombent sur le Soleil. Ce dernier élément, qui est important, sera fourni simplement par le déplacement de la raie K_3 dans la lumière générale du Soleil, déplacement que j'ai déjà signalé en 1892 comme utile à relever ([2]). Les quatre éléments sont en effet reliés les uns aux autres, et leur étude simultanée peut mettre sur la voie du mécanisme qui produit la variation undécennale.

D'autre part, l'Observatoire de Meudon, dont le personnel est déjà insuffisant pour les recherches commencées, et qui n'a pas de bureau de mesures, ne peut entreprendre cette étude, si intéressante qu'elle soit. Elle est signalée aux observatoires qui disposent de moyens plus puissants.

([1]) *Sur l'enregistrement des éléments variables du Soleil* (*Comptes rendus*, t. 117, 1893, p. 716).

([2]) *Comptes rendus*, t. 115, 1892, p. 222; t. 116, 1893, p. 238; t. 119, 1894, p. 459, et t. 151, 1910, p. 416.

PARASITOLOGIE. — *Au sujet de l'action de l'oxazine (chlorure de triaminophénazoxonium) sur les trypanosomes.* Note de MM. A. Laveran et Roudsky.

En 1910 Werbitzki, à la suite de recherches faites dans le laboratoire du professeur Ehrlich, a annoncé qu'en traitant les animaux naganés par différents produits du groupe diphénylamine, en particulier par l'oxazine, on pouvait obtenir des trypanosomes présentant une modification morphologique importante (1). Les blépharoblastes ou centrosomes disparaissent chez un nombre plus ou moins grand de trypanosomes et, en soumettant plusieurs générations de trypanosomes à l'action de l'oxazine, on obtient un virus dans lequel l'absence des centrosomes est générale.

Les trypanosomes ainsi modifiés conservent leur mobilité et la faculté de se multiplier; chose curieuse, l'absence des centrosomes est héréditaire; on l'observe chez les animaux inoculés en série, sur ceux qui ont été traités par l'oxazine, et, dans certains cas, la modification des trypanosomes paraît définitive.

M. Fourneau, chef de service à l'Institut Pasteur, a bien voulu préparer pour nous de l'oxazine, nous lui adressons nos très sincères remercîments; c'est grâce à sa grande obligeance que nous avons pu étudier ce très intéressant produit dont la préparation est difficile.

En mélangeant des solutions alcooliques de chlorure de picryle et d'orthoaminophénol, en présence de deux molécules de soude diluées avec de l'alcool, on obtient une poudre rouge-brun constituée par la dinitrophénoxazine. La dinitrophénoxazine mise en suspension dans l'acide acétique et traitée par l'acide nitrique fumant se transforme en trinitrophénoxazine.

La trinitrophénoxazine réduite par l'étain et l'acide chlorhydrique donne le chlorhydrate de triaminophénoxazine incolore qui, traité par le perchlorure de fer, donne le chlorure de triaminophénazoxonium ou oxazine (2).

Nous avons employé l'oxazine en solution à 1 pour 1000 dans l'eau distillée; toutes nos expériences ont été faites sur des souris.

---

(1) F.-W. Werbitzki, *Ueber blepharoblastlose Trypanosomen* (*Centralbl. f. Bakter.*, I, Orig. t. LIII, 1910, p. 303).

(2) Kehrmann et Laager, *Ueber nitroderivate des phenoxazines* (*Berichte der deutschen ch. Gesellschaft*, 1903, p. 475). Ces renseignements sur la préparation de l'oxazine nous ont été donnés par M. Fourneau.

1° *Toxicité de l'oxazine pour les souris.* — Des souris de plus de 20g supportent en général la dose de un quart de milligramme d'oxazine, mais c'est là une dose limite mortelle pour les souris au-dessous de ce poids.

Chose curieuse, les souris normales que nous avons inoculées en même temps que des souris trypanosomiées, sont toujours mortes avant ces dernières; nous avions soin, bien entendu, de choisir des souris de même poids et de leur inoculer les mêmes quantités d'oxazine; peut-être les trypanosomes agissent-ils favorablement en fixant une certaine quantité de l'oxazine injectée; on verra plus loin que l'élection de ce produit pour les centrosomes est évidente.

Des souris inoculées avec le nagana Werbitzki (trypanosomes sans centrosomes) sont mortes en même temps que les souris normales, ce qui paraît confirmer cette hypothèse.

L'injection intramusculaire de la solution d'oxazine est douloureuse et provoque une tuméfaction qui se termine rapidement par résolution. Chez les souris qui meurent dans les 24 heures qui suivent l'inoculation faite dans une des cuisses, on constate, au voisinage du point d'inoculation, de l'œdème et une teinte violacée des tissus qui s'observe aussi au niveau des reins. L'élimination est rapide, les urines deviennent violacées peu de temps après l'injection; au bout de 24 heures ou de 36 heures elles reprennent leur aspect normal.

La température des souris intoxiquées par l'oxazine s'abaisse rapidement; en prenant les souris dans la main, il est facile de constater le refroidissement et de porter un pronostic; le thermomètre placé dans le rectum marque 32° à 30°; il s'abaisse parfois à 28° et 26°.

2° *Action* in vitro *de l'oxazine sur les trypanosomes.* — Lorsqu'on mélange du sang riche en trypanosomes à un peu d'eau physiologique citratée et qu'on ajoute une ou deux gouttes de la solution d'oxazine, on constate, au bout d'un laps de temps variable avec la proportion d'oxazine ajoutée, que les centrosomes des parasites vivants, très mobiles, se colorent en rose ou en violet et se colorent seuls; les mouvements des trypanosomes se ralentissent bientôt, puis disparaissent et, dès lors, les trypanosomes se colorent en presque totalité. Il existe donc une affinité bien nette de l'oxazine pour les centrosomes, affinité que l'on peut constater non seulement *in vitro*, mais aussi *in vivo*, chez les animaux trypanosomiés auxquels on injecte de l'oxazine; quelques heures après l'injection, on trouve

dans le sang de ces animaux des trypanosomes dont les centrosomes sont colorés.

Les trypanosomes qui ont subi *in vitro* l'action de l'oxazine sont tués plus ou moins rapidement; ils perdent leur virulence alors même qu'ils possèdent encore des mouvements assez vifs; les inoculations faites avec ces trypanosomes échouent ou bien les infections subissent des retards plus ou moins grands.

3° *Action* in vivo *de l'oxazine sur la morphologie de différents trypanosomes*. — Chez les souris infectées par *Tr. Brucei* et traitées par l'oxazine, on constate que les centrosomes des trypanosomes diminuent de volume, puis disparaissent; cette modification morphologique n'est pas spéciale à *Tr. Brucei*; nous l'avons observée, à des degrés variables, chez tous les trypanosomes que nous avons mis en expérience.

Infections par *Tr. Brucei*. Après une seule dose d'oxazine, les centrosomes ont disparu chez 66 pour 100 des trypanosomes. Chez une souris inoculée par nous, sur une souris déjà traitée, et ayant reçu elle-même une dose d'oxazine, le nombre des trypanosomes sans centrosomes s'est élevé à 95 pour 100. Chez les souris de passage, avant traitement par l'oxazine, le nombre des trypanosomes sans centrosomes n'est encore que de 30 à 40 pour 100.

Infections par *Tr. Evansi*. Une souris, après une dose d'oxazine, a 26 pour 100 de trypanosomes sans centrosomes; une autre souris, après 3 doses, en a 76 pour 100. — Deux souris, après trois ou quatre passages par souris traitées et une dose d'oxazine, ont 85 à 96 pour 100 de trypanosomes sans centrosomes. — Deux souris, après cinq passages par souris traitées, et n'ayant pas reçu elles-mêmes d'oxazine ont, l'une 66 pour 100 de trypanosomes sans centrosomes, l'autre 80 pour 100.

Infections par *Tr. soudanense*. Chez une souris, après une dose d'oxazine, le nombre des trypanosomes sans centrosomes a été de 11 pour 100; après 4 doses, il s'est élevé de 40 à 60 pour 100. Chez une souris de quatrième passage, avant traitement par l'oxazine nous avons compté 30 pour 100 de trypanosomes sans centrosomes.

Infections par *Tr. gambiense*. Chez une souris, après deux doses d'oxazine, le nombre des trypanosomes sans centrosomes est de 74 pour 100.

Infections par *Tr. dimorphon*. Chez une souris ayant reçu deux doses d'oxazine, le nombre des trypanosomes sans centrosomes est de 32 pour 100.

Infections par *Tr. pecorum*. Chez une souris ayant reçu une dose d'oxazine, le nombre des trypanosomes sans centrosomes est de 26 pour 100; après quatre doses, il s'élève à 40 pour 100.

Infections par *Tr. congolense*. Chez une souris, après deux doses d'oxazine, le nombre des trypanosomes sans centrosomes est de 50 pour 100, après quoi les trypanosomes disparaissent. Chez une autre souris, le traitement par l'oxazine a également pour effet de faire disparaître les trypanosomes.

Infections par *Tr. Lewisi* (virus renforcé). L'oxazine s'est montrée beaucoup moins active dans ces infections que dans les précédentes. Chez une souris ayant reçu deux doses d'oxazine la proportion des trypanosomes sans centrosomes était seulement de 7 pour 100.

En dehors de l'action exercée sur les centrosomes, l'oxazine nous a paru produire quelques modifications morphologiques de *Tr. Brucei*. Chez les souris infectées par ce trypanosome et soumises à l'action de l'oxazine, nous avons trouvé des formes géantes mesurant de 26^{μ} à 37^{μ} de long sur 4^{μ} à 7^{μ} de large, alors que les dimensions normales dépassent rarement 26^{μ} de long sur 3^{μ} de large. Chez les souris infectées par *Tr. Evansi* et par *Tr. soudanense* et traitées par l'oxazine nous avons noté aussi quelques formes géantes.

4° *Action de l'oxazine sur la virulence des trypanosomes. Action thérapeutique.* — L'un de nous a fait remarquer déjà que le *Tr. Brucei* sans blépharoblastes de Werbitzki était moins virulent pour le cobaye et pour le chien que le *Tr. Brucei* souche ([1]). Nous avons constaté de même une diminution de la virulence d'autres trypanosomes ayant subi l'action de l'oxazine.

Les virus recueillis chez des animaux trypanosomiés, traités par l'oxazine, produisent souvent des infections à marche anormale, traînante, avec période d'incubation allongée, quelquefois même l'inoculation de ces virus reste sans effet. Nous avons déjà parlé des modifications de virulence des trypanosomes produites par l'oxazine agissant *in vitro*.

Chez les souris traitées par l'oxazine, il n'est pas rare de voir les trypanosomes disparaître, surtout si l'on donne deux ou trois doses d'oxazine alors que les parasites sont encore peu nombreux. Le plus souvent cette disparition n'est que temporaire, mais elle peut être définitive; plusieurs de nos souris infectées par *Tr. gambiense* ou par *Tr. congolense* et traitées par l'oxazine paraissent guéries; l'oxazine a donc des propriétés thérapeutiques, assez faibles à la vérité.

Nous croyons pouvoir tirer de nos recherches les conclusions suivantes :

1° L'affinité de l'oxazine pour la substance qui constitue les centrosomes des trypanosomes est très marquée *in vitro* et *in vivo*.

2° Comme Werbitzki l'a annoncé, l'oxazine fait disparaître les centrosomes des *Tr. Brucei* et cette curieuse modification morphologique peut être transmise par hérédité. L'oxazine exerce la même action à des degrés

---

([1]) A. Laveran, *Soc. de Pathologie exotique*, 12 avril 1911.

variables sur *Tr. Evansi*, *Tr. soudanense*, *Tr. gambiense*, *Tr. dimorphon*, *Tr. congolense*, *Tr. pecorum*, *Tr. Lewisi*. Le *Tr. Lewisi* est, parmi ces trypanosomes, celui qui se montre le moins sensible.

3° La virulence des trypanosomes qui ont été soumis à l'action de l'oxazine est en général diminuée.

PALÉOBOTANIQUE. — *Sur une flore triasique découverte à Madagascar par M. Perrier de la Bâthie.* Note de **M. R. Zeiller.**

On sait que la région Ouest de Madagascar est occupée par une série de dépôts sédimentaires à stratification régulière qui viennent s'appuyer vers l'Est contre le bord occidental du massif cristallin de l'île. La partie la plus inférieure de ces dépôts consiste dans un système gréso-schisteux, dont les affleurements sont jalonnés par une longue dépression Nord-Sud, provenant de l'érosion qu'ils ont subie.

M. H. Perrier de la Bâthie a fait une exploration détaillée de ces dépôts et publie en ce moment, dans le *Bulletin économique de Madagascar*, les observations géologiques qu'il a recueillies. Il a fait parvenir à l'École des Mines les fossiles récoltés par lui, et il me paraît intéressant de dire quelques mots à l'Académie des empreintes végétales, comprises dans cet envoi, dont il a bien voulu me confier l'examen. Elles proviennent de la partie la plus basse du système gréso-schisteux dont je viens de parler, considérée jusqu'à présent comme permienne, formée de grès-psammites et schistes argileux, dont l'épaisseur varie, suivant la région, de 80^{m} à 240^{m}, et que surmonte une puissante formation gréseuse (plus de 1000^{m} d'épaisseur).

Les gisements d'où proviennent ces empreintes sont les suivants, en allant du Sud au Nord :

a. Schiste gris foncé compact (couches à Reptiles), au Sud-Est de Ranohira, sur la Sakamaniga (entre les coupes III et IV de M. Perrier de la Bâthie); à 5^{m} seulement au-dessus de la base de la formation sédimentaire.

b. Schistes argileux brunâtres, avec concrétions cylindriques, des bords de la Sakamalio, non loin de son confluent avec la Sakamaloto; à 60^{m} au-dessus de la base.

b'. Schistes argileux des bords de la Menamaty, près de l'embouchure de la Sakave; à 60^{m} au-dessus de la base.

(Ces deux points *b* et *b'* compris entre les coupes IV et V de M. Perrier de la Bâthie.)

c. Schistes gris compacts et durs à 3^{km} environ au Nord de Bemazava, près d'Andranarivo, vallée de la Sakeny (un peu au nord de la coupe V); à 100^{m} environ au-dessus de la base.

d. Grès argileux micacés (psammites), d'un brun clair, entre Ambodimanga et Andronomarary, près Malaimbandy (entre les coupes V et VI); à 80m environ au-dessus de la base.

e. Grès micacés schisteux (psammites), presque blancs, d'Amboriky, à 5km à l'Est d'Ankavandra (entre les coupes VII et VIII), rappelant par leur aspect certains échantillons de Grès bigarré des Vosges; lambeaux restés sur les roches cristallophylliennes.

f. Grès micacés (psammites), d'un gris jaunâtre, de Mevetanana (coupe XI); à 40m environ au-dessus de la base.

La plupart de ces gisements ne renferment que des débris végétaux de petite taille, le plus souvent des fragments de ramules de Conifères et des écailles de cônes; mais deux d'entre eux font exception et ont fourni des échantillons mieux conservés et plus complets : c'est d'abord le gisement *c*, où M. Perrier de la Bàthie a recueilli d'assez nombreux fragments de pennes de Fougères parfois à peine adhérents à la roche, et dont le traitement par les réactifs oxydants et l'ammoniaque m'a permis d'obtenir la cuticule en excellent état de conservation; il y a été trouvé en même temps quelques restes de Poissons.

Vient ensuite le riche gisement d'Amboriky (*e*), représenté par des fragments étendus de pennes de Fougères, de tiges d'Équisétinées et de rameaux de Conifères, qui constituent la partie la plus importante de l'envoi fait à l'École des Mines par M. Perrier de la Bàthie.

Toutefois, et bien que le nombre des échantillons recueillis soit considérable, je n'ai reconnu que peu de formes végétales distinctes, appartenant aux Équisétinées, aux Fougères et aux Conifères, avec deux ou trois échantillons d'attribution incertaine.

Équisétinées. — Les Équisétinées sont représentées à Amboriky ainsi qu'à Ranohira (gisement *a*) par quelques tiges articulées et cannelées, calamitoïdes, dont l'attribution ne saurait être précisée; mais le gisement *b* a fourni un échantillon plus complet.

Il consiste en un fragment d'une tige cylindrique de 35mm de largeur, se rétrécissant légèrement vers le bas, à entrenœuds variant, de haut en bas, de 28mm à 15mm de longueur, et de part et d'autre de laquelle partent latéralement, insérées sur deux articulations consécutives, deux autres tiges, rétrécies en cône et incurvées à leur base, puis graduellement redressées parallèlement à la tige centrale, atteignant 50mm et 60mm de largeur, à entrenœuds graduellement allongés, de 10mm à 15mm de longueur à la base à 20mm et 25mm vers le haut.

L'aspect général est exactement celui que présentent parfois les tiges avec branches latérales du *Calamites Suckowi;* mais par la largeur de leurs côtes, ainsi que par les fortes cicatrices raméales alternantes situées sur leurs articulations, ces tiges se montrent tout à fait semblables aux grosses tiges qu'on trouve associées dans le Permotrias de l'Inde aux rameaux feuillés du *Schizoneura gondwanensis* Feist., et que j'ai cru pouvoir attribuer à cette espèce [1].

J'ai observé, d'autre part, parmi les échantillons du gisement *b'*, un fragment de gaine ressemblant de tout point aux gaines soit du *Sch. gondwanensis*, soit du *Sch. paradoxa* Sch. et Moug., et notamment à quelques-uns des échantillons du Keuper inférieur du Worcestershire figurés récemment par M. L.-J. Wills [2] comme appartenant à cette dernière espèce.

Fougères. — J'ai reconnu à Amboriky un fragment de penne de *Cladophlebis* à grandes pinnules légèrement arquées en avant, absolument identifiable au *Cl. remota* Presl; dans ce même gisement et dans celui de Bemazava, plusieurs fragments de pennes de *Pecopteris* ou *Lepidopteris stuttgartiensis* Brongt.

Les échantillons de cette dernière localité sont particulièrement intéressants en ce qu'ils ne laissent aucun doute quant à la réalité de l'existence, sur les rachis de divers ordres, non pas d'écailles, mais de protubérances à base arrondie, assez régulièrement disposées en général, formant sur les rachis deux séries parallèles contiguës, plus nombreuses sur les pétioles, où, entre deux files latérales de protubérances assez larges, on observe tantôt une, tantôt deux séries de protubérances de moindre diamètre et de contour moins régulier.

M. Alfred Nathorst avait signalé en 1886 la présence, sur des fragments de rachis ou de pétioles de *Lepid. Ottonis* Gœpp. (sp.) du Rhétien de Bjuf [3], de protubérances analogues, toutefois plus nombreuses encore et plus irrégulières. Mais, dans une étude récente, M. W. Gothan a contesté l'existence de ces protubérances sur la plante elle-même [4], les attribuant à des accidents de fossilisation, et signalant notamment celles du *Lep. stuttgartiensis* comme imputables uniquement à des concrétions minérales.

---

[1] *Palæontologia Indica*, new series, t. II, Mém. 1, p. 26, pl. VI, fig. 1-4.

[2] L.-J. Wills, *The fossiliferous Lower Keuper Rocks of Worcestershire* (*Proc. Geol. Assoc.*, t. XXI, 1910).

[3] A. Nathorst, *Floran vid Bjuf*, p. 117, pl. XXVI, fig. 8-11.

[4] W. Gothan, *Abbildungen und Beschreibungen fossiler Pflanzen-Reste*, Lief. VI, nos 109-111.

Les préparations de cuticules que j'ai obtenues montrent qu'il s'agit réellement là d'émergences des rachis, se montrant sur l'une et l'autre face de la fronde et offrant, en gros, la forme de calottes sphériques, plus ou moins écrasées ou affaissées sur elles-mêmes, ainsi que l'attestent les plis dont elles sont affectées. Je n'ai pu jusqu'ici m'en expliquer le rôle et la signification.

J'ai observé en outre, parmi les échantillons d'Amboriky, des fragments de pennes offrant tous les caractères du *Danæopsis marantacea* Presl (sp.), et à Bemazava une portion de fronde assimilable au *Tæniopteris magnifolia* Rogers, du Keuper des États-Unis.

Conifères. — Parmi les Conifères, l'espèce la plus répandue à Amboriky est un *Voltzia* à feuilles dimorphes impossible à distinguer du *Voltzia heterophylla* Brongt, dont cependant les rameaux sont accompagnés de nombreuses écailles de cônes qui semblent différer un peu, par leur bord plus finement dentelé, de celles qu'on trouve généralement avec cette espèce dans le Grès bigarré des Vosges; peut-être n'y a-t-il donc pas complète identité spécifique.

Ces mêmes écailles se sont montrées également, mais peu abondantes, dans les gisements *a* et *b'*, et à ce qu'il semble, d'après des échantillons un peu imparfaits, dans le gisement *c*.

Je signalerai en outre, à Mevetanana, de très nombreux rameaux de Conifères à feuilles en crochet, qui pourraient, à la rigueur, appartenir à ce même *Voltzia* et en représenteraient la forme à feuilles courtes, mais qui pourtant ressemblent davantage à des *Pagiophyllum*, et dont l'attribution demeure finalement incertaine, du moins quant à présent.

Je m'abstiendrai également de dénomination générique pour d'autres rameaux analogues, mais à feuilles plus épaisses et moins saillantes, rencontrés dans les concrétions cylindriques du gisement *b*, et qui ne laissent pas de rappeler certains *Brachyphyllum*, tels notamment que le *Br. Jauberti* Pomel.

Les échantillons d'Amboriky m'ont offert, d'autre part, quelques rameaux grêles, à ramification irrégulière, munis de petites feuilles squamiformes apprimées, qui font songer à des *Thuyites*, en prenant ce terme dans son sens le plus large, mais aussi à des *Brachyphyllum*, la conservation n'en étant pas assez bonne pour qu'on puisse s'assurer avec certitude de la disposition des feuilles.

Je mentionnerai encore la présence, dans le gisement *a*, de ramules isolés, d'aspect un peu analogue à ces derniers, mais à feuilles moins étroitement

apprimées, rappelant le genre *Widdringtonites*, trop incomplets toutefois et de conservation trop imparfaite pour être nommés.

Incertæ sedis. — Il me reste enfin, pour être complet, à signaler deux formes d'attribution douteuse, à savoir : dans le gisement *d*, des fragments de feuilles divisées par dichotomie en segments presque capillaires, qui pourraient appartenir à un *Trichopitys* ou à un *Czekanowskia ;* et à Amboriky, une feuille, malheureusement incomplète, à limbe paraissant rétréci en coin vers la base, divisé du côté opposé en lanières parallèles, et susceptible d'être rapporté au *Nœggerathiopsis lacerata* Feist., du Permotrias de l'Inde, bien qu'il semble avoir eu une consistance moins épaisse ; peut-être s'agit-il seulement d'une espèce voisine, toutes réserves faites, d'ailleurs, sur l'attribution de ce type au genre *Nœggerathiopsis*.

En résumé, on a affaire là à une série d'espèces, dont deux, *Schizoneura* cf. *gondwanensis* et *Nœggerathiopsis* cf. *lacerata*, indiqueraient une liaison avec la flore permotriasique de l'Inde, liaison attestée, du reste, par ailleurs, par le *Glossopteris indica* recueilli dans la même série de couches, mais peut-être sur un niveau un peu plus bas, par le Capitaine Colcanap (¹). Toutes les autres, *Cladophl. remota*, *Lepidopt. stuttgartiensis*, *Danœopsis marantacea*, *Tæn. magnifolia*, *Voltzia* cf. *heterophylla*, sont des espèces de la flore triasique européenne ou nord-américaine, et spécialement des espèces de la flore du Keuper, car si certaines d'entre elles sont surtout fréquentes dans le Grès bigarré, elles sont maintenant connues également dans le Keuper ou du moins dans le Keuper inférieur, comme le *Voltzia heterophylla*, observé également, au surplus, dans le Permotrias de l'Inde, et le *Schiz. paradoxa*, auquel semble appartenir la gaine du gisement *b'*, mais dont on peut se demander s'il y a réellement une différence entre lui et le *Schiz. gondwanensis*.

Par contre, on ne constate la présence d'aucun type franchement permien, et c'est donc au Trias, plus particulièrement au Keuper, ou du moins à sa région inférieure, qu'on est conduit à rapporter cette série de gisements, d'après la comparaison de leur flore avec les flores fossiles de l'hémisphère boréal. Il semble probable, d'ailleurs, que les divers gisements explorés par M. Perrier de la Bâthie appartiennent à un même horizon, les mêmes écailles de cônes de *Voltzia* s'étant montrées dans la plupart d'entre

(¹) M. Boule, *Comptes rendus*, t. 146, 2 mars 1908, p. 502-504.

eux, depuis les plus inférieurs comme le gisement *a*, jusqu'aux plus élevés comme le gisement *c*.

Il y aurait toutefois, sans parler du gisement *d*, qui n'a fourni que des fragments de feuilles d'attribution incertaine, une réserve à faire pour le gisement de Mevetanana, situé beaucoup plus au Nord, les rameaux de Conifères qui y ont été rencontrés, à l'exclusion de toutes autres empreintes, appartenant à un type qui se retrouve à bien des niveaux de l'échelle géologique.

CORRESPONDANCE.

M. le **Président du Comité du Monument Augustin Normand** invite l'Académie à se faire représenter à l'inauguration qui aura lieu au Havre le 20 août prochain.

M. **J. Bernstein**, élu Correspondant pour la Section de Médecine et Chirurgie, adresse des remercîments à l'Académie.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Le Tome III (2e Partie) de *La face de la Terre*, par Ed. Suess, traduit par Emmanuel de Margerie. (Présenté par M. Termier.)

MM. **Cossmann**, **Deprat** et **H. Mansuy**, **E. Jouguet**, **I. Lagarde**, **L. Schulhof** adressent des remercîments pour les distinctions que l'Académie a accordées à leurs travaux.

Mme Vve **Henri Pellat** adresse des remercîments pour la distinction que l'Académie a accordée aux travaux de son mari.

MM. **A. Barbieri**, **Houard** adressent des remercîments pour les subventions qui leur ont été accordées sur le Fonds Bonaparte.

M. **Beauverie** adresse des remercîments pour l'encouragement qui lui a été attribué sur la Fondation Montagne.

ASTRONOMIE. — *Sur la durée de rotation de Vénus.* Note de M. **Émile Belot**, présentée par M. Bigourdan.

Dans les *Comptes rendus* du 3 juillet 1911, tome 153, M. Bigourdan a communiqué les résultats obtenus par M. Belopolski au sujet de la durée de rotation de Vénus : d'après l'ensemble des observations de cet astronome, cette durée serait d'environ 29 heures. Ce résultat d'observation avait été prévu par moi comme application de la formule des rotations que j'ai communiquée à l'Académie le 24 décembre 1906; cette formule, déduite d'une théorie cosmogonique générale, communiquée à l'Académie en décembre 1905, a été démontrée au *Journal de l'École Polytechnique* (1908) : elle donne pour la durée de rotation de Vénus 28 heures 12 minutes.

ASTRONOMIE. — *Observations de la comète Brooks* (1911 *c*), *faites à l'Observatoire de Paris*. Note de M. **Giacobini**, présentée par M. B. Baillaud.

Dates. 1911.	Temps moyen de Paris.	Δα.	Δ℘.	Nombre de compar.	α apparente.	Log. fact. parallaxe.	℘ apparente.	Log. fact. parallaxe.	★.
	h m s	m s	′ ″		h m s		° ′ ″		
Juil. 22...	12.15.27	—0.36,48	—2.16,3	12 : 6	22.12.24,04	$\bar{1},317_n$	68. 1. 5,2	$0,628_n$	*a*
» 23...	12.21. 4	—0.58,05	—4.37,4	12 : 6	22.11.33,14	$\bar{1},282_n$	67.28.10,1	$0,617_n$	*b*

Positions des étoiles de comparaison.

★	Gr.	α moyenne, 1911,0.	Réduction au jour.	℘ moyenne, 1911,0.	Réduction au jour.	Autorités.
		h m s	s	° ′ ″	″	
a......	7,9	22.12.58,46	+2,06	68. 3.24,3	—2,8	Berlin B., 8586
b......	6,5	22.12.29,11	+2,08	67.32.50,4	—2,9	Berlin B., 8584

Remarque. — La comète m'est apparue comme une nébulosité ronde de 35″ à 45″ de diamètre. Grandeur 11,5 à 12. Noyau central bien défini.

ASTRONOMIE. — *Observations de la comète Brooks* (1911 *c*), *faites, à l'Observatoire de Bordeaux* (*équatorial de* $0^{m},38$), *par MM.* **L. Picart** *et* **F. Courty.** Note présentée par M. B. Baillaud.

Dates. 1911.	Temps moyen de Bordeaux.	Δα.	Δδ.	Nombre de compar.	α apparente.	Log. fact. parallaxe.	δ apparente.	Log. fact. parallaxe.	Obs.
	h m s	m s	′ ″		h m s		° ′ ″		
Juillet 22.	10.48.54	−0.34,40	+0.34,6	12 : 6	22.12.26,14	$\bar{1},552_n$	+21.57.13,0	−0,636	P
23.	9.47.29	−0.53,34	+1.21,3	12 : 6	22.11.37,86	$\bar{1},619_n$	22.28.33,9	−0,679	P
23.	10.19.16	−0.53,73	+2. 0,9	12 : 6	22.11.37,47	$\bar{1},586_n$	22.29.13,6	−0,651	C

Positions des étoiles de comparaison.

Gr.	α moyenne 1911,0.	Réduction au jour.	δ moyenne 1911,0.	Réduction au jour.	Autorités.
	h m s	s	° ′ ″	″	
7,9	22.12.58,47	+2,07	+21.56.35,7	+2,7	A.G., Z Berlin, 8586
6,5	22.12.29,12	+2,08	+22.17. 9,7	+2,9	A.G., Berlin, 8584

Remarque. — La comète a un noyau assez net, de 10e grandeur environ; la nébulosité paraît allongée dans le sens Nord-Sud.

AÉRONAUTIQUE. — *Loi approximative de la montée d'un aéroplane.* Note de M. **Witold Jarkowski**, présentée par M. L. Lecornu.

Considérons un aéroplane naviguant à une hauteur h. Soient p et γ la pression atmosphérique et la densité de l'air à cette hauteur, et p_0 et γ_0 la pression et la densité au niveau du sol.

La poussée de l'air sur les surfaces sustentatrices est constante et égale au poids total supposé invariable

$$\text{(1)} \qquad P = K\gamma_0 \frac{p}{p_0} SV^2 i,$$

d'où l'on tire la vitesse

$$\text{(2)} \qquad V = \sqrt{\frac{P}{K\gamma_0 S i}}\sqrt{\frac{p_0}{p}} = V_0\sqrt{\frac{p_0}{p}}.$$

En conservant le même angle d'attaque i, on voit que la vitesse V est proportionnelle à $\sqrt{\frac{1}{p}}$.

La traînée est indépendante de p comme le montre l'équation

$$(3)\qquad F = P\left(i + \frac{i_1^2}{i}\right),$$

avec $i_1 = \sqrt{\frac{\varphi\sigma}{KS}}$ également indépendant de p.

Le travail par seconde nécessaire pour le vol horizontal à la hauteur h

$$(4)\qquad T = FV = FV_0\sqrt{\frac{p_0}{p}} = T_0\sqrt{\frac{p_0}{p}}$$

augmente proportionnellement à $\sqrt{\frac{1}{p}}$.

Si l'on admet, pour la traction de l'hélice, la formule schématique

$$(5)\qquad \Phi = C\gamma_0\frac{p}{p_0}\omega^2\rho,$$

ρ étant le recul relatif, on voit que pour conserver la même valeur de Φ, il faut que le produit $\omega^2\rho$ varie comme $\frac{p_0}{p}$, c'est-à-dire que ω varie comme $\sqrt{\frac{p_0}{p}}$, soit

$$(6)\qquad \omega = \omega_0\sqrt{\frac{p_0}{p}}.$$

L'hélice devra donc tourner plus vite, ce qui se produira en réalité, car le couple résistant pour une vitesse de rotation donnée diminue dans la proportion de $\frac{p}{p_0}$ (¹).

En faisant ensuite abstraction de l'influence de la température, on peut admettre comme première approximation que la puissance du moteur M (jusqu'à une limite pratiquement utilisable) est sensiblement proportionnelle à la quantité du mélange admis par seconde q et à la vitesse de rotation ω. Mais, d'autre part, q varie comme $\frac{p}{p_0}$ et $\omega = \omega_0\sqrt{\frac{p_0}{p}}$; donc on peut écrire

$$(7)\qquad M = M_1\sqrt{\frac{p}{p_0}},$$

en appelant M_1 la puissance que pourrait fournir le moteur tournant au

(¹) Dans ces conditions $\rho = 1 - \frac{V}{\lambda\omega}$ reste constant ainsi que le rendement du propulseur.

niveau du sol à la vitesse ω. En égalant les expressions (4) et (7), et en remarquant que le travail nécessaire pour le vol au niveau du sol T_0 est égal à la puissance M_0 correspondante à une vitesse de rotation ω_0, il vient [1]

$$(8) \qquad \frac{M_0}{M_1} = \frac{p}{p_0},$$

ce qu'on peut écrire

$$(8') \qquad \frac{M_1 - M_0}{M_1} = \frac{p_0 - p}{p_0}.$$

Il est intéressant de remarquer que cette formule est tout à fait analogue à l'expression de la loi de Meusnier, connue en Aérostatique,

$$(9) \qquad \frac{P - l}{P} = \frac{p_0 - p}{p_0},$$

loi qui montre que la dépression relative est égale au délestage relatif.

En appelant par analogie la valeur $\frac{M_1 - M_0}{M_1}$ *la décharge relative du moteur*, on peut énoncer cette loi remarquable et très simple de la montée d'un aéroplane :

Dans une montée en aéroplane, la dépression relative est égale à la décharge relative du moteur.

Pour trouver la hauteur maxima que peut atteindre un aéroplane, il suffit d'égaler la dépression relative à la décharge maxima du moteur, c'est-à-dire

$$(10) \qquad \frac{p_0 - p_m}{p_0} = \frac{M_m - M_0}{M_m},$$

p_m étant la pression à la hauteur maxima, M_m la puissance maxima développée par le moteur au niveau du sol, et M_0 la puissance nécessaire pour le vol horizontal au niveau du sol. La loi proposée n'est évidemment qu'approximative (comme du reste celle de Meusnier), car elle ne tient pas compte des variations de température et d'autres agents qui influencent le fonctionnement de l'hélice et du moteur; mais, grâce à sa simplicité, elle peut rendre de grands services dans des applications pratiques et des calculs préliminaires.

---

[1] Ce rendement du moteur étant sensiblement indépendant de p, il n'entre pas dans l'équation (8), non plus que le rendement du propulseur.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Polymorphisme et orientations moléculaires.* Note de M. **Marcel Brillouin**.

1. L'étude des substances polymorphes a été poursuivie par les minéralogistes en se basant surtout sur des considérations cristallographiques, tirées de l'observation des groupements cristallins, des mâcles naturelles ou artificielles, etc. C'est à un point de vue un peu différent que je me placerai dans cette Note. Parmi les propriétés physiques des corps, il en est qu'on sait être caractéristiques de la molécule, et pour lesquelles on sait remonter avec quelque certitude des propriétés du corps à celles de la molécule, ce sont les propriétés qui sont régies par des relations linéaires entre deux vecteurs : influence électrique, influence magnétique (sans hystérèse), propagation de la lumière. On peut utiliser ces propriétés pour la recherche des orientations moléculaires dans les différentes formes cristallines d'une même substance. Ces orientations, une fois connues, fourniront un élément utile pour la discussion des propriétés plus complexes, en particulier des propriétés élastiques.

2. On sait, depuis les recherches de Poisson, Mossotti, Clausius, Lorentz, que les expressions

$$\frac{K-1}{K+2}\frac{1}{d}, \quad \frac{\mu-1}{\mu+2}\frac{1}{d}, \quad \frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d}=\nu_1$$

(d, densité du corps; K, constante diélectrique; μ, susceptibilité magnétique; n, indice de réfraction) sont, pour les substances isotropes, des coefficients dont la valeur se conserve quel que soit l'état du corps, qui définissent par conséquent une propriété de la molécule. Dans les corps anisotropes, il en est sensiblement de même pour chacun des coefficients principaux, bien que le dénominateur doive changer un peu avec la direction, comme l'a remarqué Lorentz. Lorsque les molécules sont toutes parallèles, les coefficients ainsi obtenus caractérisent directement la molécule : ce sont les coefficients *principaux* de la relation linéaire entre les vecteurs. Soient k_1, k_2, k_3 ces coefficients.

Si l'on passe à de nouveaux axes rectangulaires définis par le Tableau

	1	2	3
x	α	α'	α''
y	β	β'	β''
z	γ	γ'	γ''

on sait que les 6 coefficients des nouvelles formules linéaires entre les vecteurs sont

$$k_{xx} = \alpha^2 k_1 + \alpha'^2 k_2 + \alpha''^2 k_3; \qquad k_{xy} = \alpha\beta k_1 + \alpha'\beta' k_2 + \alpha''\beta'' k_3 \qquad \ldots$$

qui satisfont en particulier à la relation

$$k_{xx} + k_{yy} + k_{zz} = k_1 + k_2 + k_3.$$

Cette somme reste la même, pour un même nombre de molécules, quelque différentes que soient leurs orientations individuelles.

De là on tire la condition suivante : *Pour que deux états d'une même substance puissent être considérés comme formés des mêmes molécules diversement orientées, il est nécessaire que la somme des coefficients relatifs à trois axes rectangulaires quelconques soit la même dans les deux états.*

3. *Carbonate de calcium. — Spath et Aragonite.* — Les propriétés diélectriques de l'aragonite n'ont pas été étudiées à ma connaissance; les propriétés diamagnétiques ont été étudiées au laboratoire de M. Voigt; mais elles ne satisfont pas assez bien à la condition nécessaire ci-dessus, probablement par l'influence de quelque trace d'impureté. Restent les propriétés optiques, très bien connues. Je citerai seulement ici les nombres relatifs à la raie D :

	n_x.	n_y.	n_z.	d.
Spath..........	1,6585	1,6585	1,4863	2,72
Aragonite......	1,6859	1,6816	1,5301	2,93

Les densités ne sont pas connues avec une précision aussi grande que les indices. On en déduit pour la combinaison du n° 2 :

	ν_x.	ν_y.	ν_z.	$\Sigma(\nu)$.
Spath........	0,1355	0,1355	0,0929	0,3629
Aragonite....	0,12985	0,12922	0,10544	0,3645

L'accord des sommes est suffisant pour permettre de poursuivre.

Les valeurs extrêmes ν_1, ν_3 relatives à des molécules parallèles sont néces-

sairement extérieures ou identiques aux valeurs extrêmes du Tableau précédent. Ces valeurs extrêmes 0,1355 et 0,0929 appartenant toutes deux au même état, spath, il est permis de supposer que dans le spath, il y a parallélisme optique des molécules; cette hypothèse étant la seule déterminée, sera seule examinée dans cette Note; elle conduit à admettre que la molécule de carbonate de chaux est optiquement de révolution. Au contraire, pour l'aragonite, les valeurs extrêmes sont comprises entre les extrêmes du spath; il n'est pas permis de supposer que les molécules soient optiquement parallèles dans l'aragonite. Pour construire un élément de cristal d'aragonite à l'aide de molécules de spath, il suffit d'associer 8 molécules symétriquement placées dans les 8 octants, l'axe de révolution ayant pour cosinus directeurs $\pm\alpha'' \pm\beta'' \pm\gamma''$, donnés par les équations

$$0,12985 = 0,1355\,(1-\alpha''^2) + 0,0929\,\alpha''^2,$$
$$0,12922 = 0,1355\,(1-\beta''^2) + 0,0929\,\beta''^2,$$
$$0,10544 = 0,1355\,(1-\gamma''^2) + 0,0929\,\gamma''^2.$$

L'axe de révolution de la molécule fait avec les axes cristallographiques de l'aragonite les angles

$$68°33', \quad 67°35', \quad 32°48'.$$

Cette orientation n'a pas de relation simple avec les paramètres cristallographiques de l'aragonite; mais cela n'a aucune importance. Le cristal ainsi constitué est optiquement identique à l'aragonite.

L'hypothèse que la molécule est de révolution n'est pas nécessaire : si l'on supposait la molécule biaxe, plus biréfringente que le spath, on pourrait constituer des assemblages de 6 pour le spath et de 8 pour l'aragonite reproduisant toutes leurs propriétés optiques, mais il resterait une part d'indétermination à lever par d'autres considérations.

On trouvera ailleurs cette discussion avec les développements nécessaires, ainsi que les applications à l'élasticité et à l'équilibre mécanique de ces cristaux.

OPTIQUE. — *Quelques paradoxes au sujet des actions optiques du premier ordre de la translation de la Terre.* Note [1] de M. G. SAGNAC, présentée par M. G. Lippmann.

1. *Premier paradoxe.* — Dans une direction perpendiculaire à la translation de la Terre, la durée de propagation de la phase lumineuse sur l'épaisseur l d'une lame de verre L_1, d'indice n ou $\frac{V_0}{V}$, est $\frac{l}{V}$. Pendant ce temps, la propagation de la phase se ferait dans le vide sur une distance $\frac{lV_0}{V}$ ou nl égale à l'épaisseur l de la lame L_1 augmentée d'un *retard* R_1 ou $(n-1)l$.

En admettant l'hypothèse de Fresnel (éther non entraîné par la Terre), la propagation de la phase, sur l'épaisseur l d'une seconde lame de verre L_2 d'indice n, dans le sens de la vitesse v de translation de la Terre, se ferait dans le temps $\left(\frac{l}{V}+\frac{lv}{V_0^2}\right)$, d'après la loi de l'*effet de mouvement* (*Comptes rendus*, t. 129, p. 818). Pendant ce temps, dans le vide, la propagation par rapport à la Terre, qui fuit devant la lumière avec la vitesse v, se ferait avec la vitesse (V_0-v) et s'étendrait sur une longueur qui est la somme de l'épaisseur l du verre et d'un retard R_2 égal à $R_1\left(1-\frac{v}{V_0}\right)$.

M. Giuganino, partant de l'hypothèse de Fresnel et appliquant un théorème de la théorie électromagnétique de H.-A. Lorentz, établit l'expression précédente du retard (p. 1829 du précédent Volume). Il en conclut que, si l'on fait interférer les ondes transmises par les deux lames L_1 et L_2, les positions des franges dépendent de la différence des retards (R_1-R_2) ou $(n-1)l\frac{v}{V_0}$ et dépendent ainsi de la translation de la Terre, conclusion opposée à celle que je déduis directement de la considération de l'effet de mouvement (p. 1835 du précédent Volume). En raisonnant ainsi, M. Giuganino a admis implicitement que la vitesse relative v de la Terre et de l'éther était nulle, contrairement à l'hypothèse de Fresnel qui est à la base de la théorie.

En effet, les retards R_1 et R_2 sont évalués dans des directions qui corres-

---

[1] Présentée dans la séance du 10 juillet 1911.

pondent, dans le système optique terrestre, à des vitesses de propagation différentes V_0 et $(V_0 - v)$; à ces *retards en longueurs* correspondent des *retards en temps* $\frac{R_1}{V_0}$ et $\frac{R_2}{V_0 - v}$ qui sont égaux et qui représentent un *même retard de phase* $\frac{(n-1)l}{V_0 \theta}$, car la période apparente vibratoire dans le système terrestre a la même valeur θ dans toutes les directions.

2. *Deuxième paradoxe.* — Dans le système des axes de référence par rapport auxquels on évalue la vitesse v de la Terre, la vitesse de propagation dans le vide a la même valeur V_0 dans toutes les directions. Alors les retards en temps *comptés dans ce système* sont proportionnels à R_1 et R_2 et sont, comme R_1 et R_2, dans le rapport mutuel $\left(1 - \frac{v}{V_0}\right)$. Cela n'entraîne cependant *aucune différence de phase*, car la période *dans le système de références* devant lequel fuit le système optique a deux valeurs différentes θ_1 et θ_2 dans les directions de R_1 et R_2; ces périodes, ou les longueurs d'onde $V_0\theta_1$ et $V_0\theta_2$, sont justement dans le rapport $\left(1 - \frac{v}{V_0}\right)$ d'après la loi de Doppler-Fizeau.

3. *Troisième paradoxe.* — Puisque les longueurs d'onde $V_0\theta_1$ ou λ_1 et $V_0\theta_2$ ou λ_2 sont différentes dans les directions de R_1 et de R_2, la translation de la Terre ne sera-t-elle pas mise en évidence par la comparaison de ces longueurs d'onde?

Les interférences ne permettent pas d'observer les positions instantanées des ondes; l'inégalité des longueurs d'onde théoriques nous échappe au même titre que l'inégalité des retards R_1 et R_2. La distribution permanente des oscillations de l'intensité lumineuse dans l'espace nous révèle seulement la différence des retards de phase $\left(\frac{R_1}{\lambda_1} - \frac{R_2}{\lambda_2}\right)$. Or cette différence est nulle dans l'hypothèse de Fresnel aussi bien que dans l'hypothèse d'un entraînement partiel ou complet de l'éther lumineux par la Terre.

Quatrième paradoxe. — Ne peut-on s'adresser au phénomène des *ondes stationnaires* pour comparer les longueurs d'onde λ_1 et λ_2? En un point quelconque d'une des surfaces interférentielles qu'on appelle « ondes stationnaires » se croisent les vibrations primitivement issues d'un même point lumineux; on retrouve les conditions générales qui permettent d'appliquer

le théorème de Veltmann que j'ai établi sous une forme très simple (*Comptes rendus*, t. 141, p. 1220), sans hypothèses dynamiques ni électromagnétiques spéciales, et d'après lequel la translation de la Terre ne produit pas d'action optique du premier ordre.

Cinquième paradoxe. — Considérons avec M. Giuganino (p. 1662 du précédent Volume) un miroir plan réfléchissant des ondes lumineuses à 45°, les ondes réfléchies se propageant dans le sens de la translation de la Terre. La longueur d'onde λ_2 après réflexion est à la longueur d'onde λ_1 avant réflexion dans le rapport $\left(1 - \frac{v}{V_0}\right)$ (voir ci-dessus n° 2).

La loi de la réflexion ne s'applique plus alors et souffre un écart angulaire α égal à $\frac{v}{V_0}$. Mais le théorème de Veltmann montre que la direction apparente de propagation définie par l'axe optique d'une lunette suit encore la loi de la réflexion, les rayons apparents incident et réfléchi ne sont pas affectés par la translation de la Terre. Seule la direction des ondes incidentes a tourné de l'angle α (*Comptes rendus*, t. 141, p. 1220). Cette rotation des ondes incidentes résulte immédiatement du théorème de Veltmann. L'écart des angles d'incidence $\left(\frac{\pi}{4} + \alpha\right)$ et de réflexion $\left(\frac{\pi}{4}\right)$ des ondes est inobservable. Mais la rotation α des ondes dans un système optique terrestre a l'intérêt de fournir une explication immédiate de l'aberration des étoiles (*loc. cit.*), dont nous savons observer les variations annuelles.

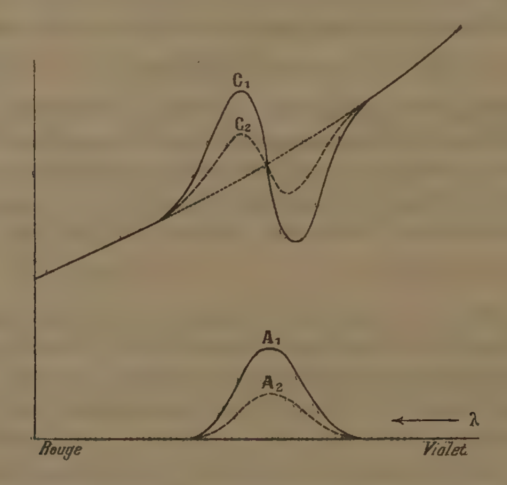
Cette discussion pourra servir d'utile commentaire à la théorie cinématique très simple des effets optiques du premier ordre dans les systèmes optiques en mouvement, que j'ai exposée dans diverses publications (*Société française de Physique*, 1899, p. 162-164. — *Comptes rendus*, t. 129, p. 818; t. 141, p. 1220; t. 152, p. 310 et p. 1835. — *Le Radium*, 1911, p. 1).

PHYSIQUE. — *Dichroïsme circulaire et dispersion rotatoire.* Note de M. A. Cotton, transmise par M. J. Violle.

La théorie que M. Ladislas Natanson a donné du dichroïsme circulaire a conduit à mettre en évidence une relation entre le sens du dichroïsme et les signes des rotations. M. Natanson l'a trouvée vérifiée dans les différents cas étudiés jusqu'alors; M. Bruhat (voir la Note ci-après) vient à nouveau de la trouver en accord avec les faits en examinant, cette fois, hors de la pré-

sence de tout dissolvant, un de ces composés organiques bien définis et cristallisables, dont M. Tschugaeff a signalé la dispersion rotatoire anomale. Je voudrais indiquer ici que cette règle de M. Natanson peut aussi se déduire très simplement des résultats généraux qu'a fournis l'étude expérimentale des variations de l'indice d'une substance dans l'intérieur d'une bande d'absorption.

Représentons schématiquement par la courbe A_1 les variations du coefficient d'absorption dans l'intérieur d'une bande (que je supposerai unique pour simplifier), par la courbe C_1 les variations correspondantes de l'indice n_1. La forme générale de cette courbe est connue; on sait que les valeurs élevées de l'indice s'observent du côté



rouge du maximum d'absorption, les valeurs faibles de l'autre côté, et que dans l'intervalle l'indice repasse par des valeurs normales : ces faits nous suffiront. Considérons en effet un corps actif possédant dans l'intérieur de la bande un dichroïsme circulaire de sens constant, et admettons que les maxima d'absorption des deux rayons circulaires droit et gauche s'observent pour la même radiation : à ces deux rayons correspondront respectivement les deux courbes d'absorption A_1, A_2 et les deux courbes C_1, C_2 donnant les indices n_1, n_2. Ces deux courbes C_1, C_2, pratiquement confondues dans les régions du spectre éloignées de la bande, se sépareront l'une de l'autre lorsqu'on pénétrera dans les régions absorbées, puis se croiseront dans la région voisine du maximum d'absorption où les indices reprennent des valeurs normales, pour se rejoindre ensuite au delà de la bande. La courbe qui s'écarte le plus de celle qu'aurait donnée un corps transparent sera évidemment la courbe C_1 pour laquelle l'absorption est la plus forte. Or, le pouvoir rotatoire est proportionnel à $\frac{n_1 - n_2}{\lambda}$,

et son sens dépend du signe de la différence $n_1 - n_2$ des ordonnées des deux courbes C_1, C_2. La figure montre qu'on devra observer des deux côtés de la bande de grandes rotations, ce qui est conforme à l'expérience, que ces rotations seront positives d'un côté, négatives de l'autre, et que ces signes peuvent être prévus si l'on connaît le sens du dichroïsme : dans la partie de la bande située du côté du rouge, le rayon qui se propage le plus vite (celui qui a le plus petit indice) sera le rayon le moins absorbé. le contraire aura lieu de l'autre côté. C'est la règle à laquelle ont conduit les formules de M. Natanson.

Inversement, lorsque l'étude de la dispersion rotatoire d'une substance montre que dans une bande le pouvoir rotatoire change de signe avec de grandes valeurs positives et négatives des rotations de part et d'autre, on est conduit à prévoir l'existence d'un dichroïsme dont on peut ainsi *a priori* indiquer le sens. C'est ce qui a lieu notamment pour d'autres composés de M. Tschugaeff, et aussi pour les solutions de camphre étudiées dans l'ultraviolet par M. Darmois.

Ces résultats sont indépendants de toute théorie particulière du dichroïsme; cela ne veut pas dire bien entendu qu'une telle théorie soit inutile. Non seulement en effet il faut bien expliquer le dichroïsme lui-même, mais il faut aussi établir des formules de dispersion reliant numériquement, pour chacun des deux rayons, les indices de réfraction et les indices d'extinction. Mais, on le voit aussi, c'est seulement par des mesures portant sur des corps bien définis, et par la vérification des relations numériques ainsi trouvées, que l'on peut voir si une théorie particulière est en tous points satisfaisante. Cette dernière remarque est valable pour la polarisation rotatoire magnétique où la même considération des deux vibrations circulaires inverses se propageant indépendamment m'avait suffi déjà aussi pour rendre compte qualitativement des deux modes de dispersion que présente la polarisation rotatoire *magnétique :* celui que j'ai signalé autrefois (dont on a trouvé depuis de nouveaux exemples) où les anomalies sont de sens opposés des deux côtés de la bande, et celui que l'on observe lorsque le phénomène de Zeeman intervient. Dans ce dernier cas, on explique aussitôt à la fois les grandes rotations, d'un signe déterminé, que l'on trouve des deux côtés de la bande modifiée par le champ, et les grandes rotations, de signe contraire, observées à l'intérieur.

PHYSIQUE. — *Étude du dichroïsme rotatoire d'un composé organique défini (diphényl-l-bornyldithiouréthane).* Note de M. G. **Bruhat**, transmise par M. J. Violle.

On sait que certaines substances colorées, optiquement actives, ayant une dispersion rotatoire anomale, présentent en même temps le phénomène du dichroïsme rotatoire, c'est-à-dire absorbent inégalement la lumière polarisée circulairement droite et gauche. Ce phénomène, découvert d'abord par M. Cotton, a été également observé par M. Dowell; il a fait l'objet d'études théoriques, notamment d'un travail récent de M. Natanson (1). Les substances employées dans ces recherches étaient des solutions de sels complexes de certains métaux (cuivre, chrome, cobalt, etc.). M. Tschugaeff (2) ayant préparé récemment divers composés organiques bien définis, sur lesquels il a observé une dispersion rotatoire anomale très nette, allant jusqu'au changement de signe des rotations dans le spectre visible, il était intéressant de chercher si ces corps présentaient aussi le phénomène du dichroïsme rotatoire.

Grâce à l'obligeance de M. Tschugaeff, j'ai pu étudier le diphényl-*l*-bornyldithiouréthane (et le corps symétrique dérivé du *d*-bornéol). Ce corps correspond à la formule

$$C^6H^5 - CS - N \begin{matrix} \diagup C^6H^5 \\ \diagdown CS - O - C^{10}H^{17} \end{matrix}.$$

Ce sont des cristaux rouges solubles dans le toluène et l'acétone. D'après les mesures de M. Ogorodnikoff et des mesures personnelles, ces solutions rouges présentent dans le vert une bande d'absorption, avec absorption maxima vers la longueur d'onde $\lambda = 525^{\mu\mu}$ (solution étendue dans le toluène); dans le bleu, l'absorption est plus faible, est minima vers $470^{\mu\mu}$ et croît ensuite très rapidement dans le violet. J'ai étudié des solutions étendues dans le toluène (2^g par litre) sous des épaisseurs de 5^{mm} à 15^{mm},

(1) Cotton, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. VIII, 1896, p. 347. — Mc. Dowell, *Phys. Rev.*, t. XX, 1905, p. 163. — Natanson, *Journ. de Phys.*, 4e série, t. VIII, 1909, p. 321.

(2) Tschugaeff, *Ber. d. deut. chem. Ges.*, t. XLII, 1909, p. 2244. — *Ann. de Chim. et Phys.*, 8e série, t. XXII, 1911, p. 137. — Tschugaeff et Ogorodnikoff, *Zeit. für phys. Chem.*, t. LXXIV, 1910, p. 503.

retrouvé leur dispersion anomale déjà signalée par Tschugaeff, et constaté un dichroïsme non douteux. D'autre part, ces cristaux fondent à 88°, en donnant un liquide rouge qui reste facilement surfondu; une goutte de ce liquide, placée entre deux glaces, donne à la température ordinaire une sorte de verre fortement coloré, sans trempe notable, qui *présente lui aussi une dispersion rotatoire anomale et un dichroïsme circulaire facilement mesurable.* Les mesures n'ont pu être faites que sous de faibles épaisseurs ($\frac{1}{10}$ ou $\frac{1}{20}$ de millimètre), l'absorption étant trop forte pour permettre des mesures spectropolarimétriques précises avec des épaisseurs plus grandes.

La lumière employée était, soit une lumière monochromatique (raies jaune et verte de l'arc au mercure), soit la lumière de l'arc ou la lumière du Soleil purifiée spectralement par le dispositif de Brace [1], la bande spectrale employée ayant, dans ce cas, des radiations extrêmes distantes d'environ $25^{\mu\mu}$. Les observations étaient faites, soit à l'œil, soit par la photographie. Les rotations α du plan de polarisation ont été mesurées, soit à l'aide d'un analyseur à trois plages de Lippich, soit en introduisant une lame de mica quart d'onde entre le liquide étudié et l'appareil de mesure des ellipticités [2]. Pour mesurer la différence des absorptions des deux vibrations circulaires, il suffit de mesurer le rapport des axes $\varepsilon = \frac{b}{a} = \operatorname{tang}\varphi$ de la vibration elliptique donnée par le liquide lorsqu'il reçoit une vibration rectiligne. Cette mesure était faite, soit par la méthode de Brace, le compensateur ayant été étalonné dans les différentes régions du spectre à l'aide de lames quart d'onde par plusieurs méthodes concordantes, soit par la méthode de Sénarmont-Chauvin [3]. Les valeurs de α et φ sont ainsi déterminées à environ une demi-minute près.

J'ai calculé le pouvoir rotatoire $[\alpha]_\lambda = \frac{\alpha.100}{l.c}$ (où α est la rotation observée mesurée en degrés, l la longueur traversée en décimètres et c le nombre de grammes de substance dans 100^{cm^3} de liquide), et la différence $k' - k$ des deux coefficients d'absorption, définis par la relation $I = I_0 e^{-kc_1 l}$ (où I_0 est l'intensité de la lumière incidente, I l'intensité de la lumière transmise, l la longueur traversée en centimètres et c_1 le nombre de molécules-grammes par litre); cette différence $k' - k$ est liée à ε par la relation $k' - k = \frac{2}{c_1 l} \mathrm{L} \frac{1+\varepsilon}{1-\varepsilon}$ ou, ε étant petit, $k' - k = \frac{4\varepsilon}{c_1 l}$. Voici les résultats obtenus pour le dérivé du l-bornéol :

Pour la solution toluénique étendue, le pouvoir rotatoire gauche croît du rouge vers le jaune, atteint un maximum égal à 400 pour des radiations

(1) BRACE, *Phil. Mag.*, t. V, 1903, p. 168.

(2) COTTON et MOUTON, *Journ. de Phys.*, 5e série, t. I, 1911, p. 9.

(3) DE SÉNARMONT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2e série, t. LXXIII, 1840, p. 337. CHAUVIN, *Journ. de Phys.*, 2e série, t. IX, 1890, p. 5.

comprises entre $560^{\mu\mu}$ et $580^{\mu\mu}$ (la rotation gauche observée est alors d'environ 7 minutes), puis décroît, s'annule entre $535^{\mu\mu}$ et $540^{\mu\mu}$, et devient ensuite droit; il croît alors rapidement et atteint des valeurs d'environ 1600 pour $450^{\mu\mu}$ (rotations observées d'environ 20 minutes). Le dichroïsme, nul dans le rouge, croît dans le jaune et le vert, la vibration elliptique donnée par le liquide étant gauche, puis décroît dant le bleu et le violet, aussi loin que l'accroissement rapide de l'absorption m'a permis les mesures. La valeur maxima de la différence $k' - k$ est 3, pour des radiations comprises entre $530^{\mu\mu}$ et $520^{\mu\mu}$ (valeur maxima de φ observée : environ 20 minutes). La valeur de k pour ces radiations est de l'ordre de 300.

Pour le corps pur à l'état surfondu, le pouvoir rotatoire, gauche dans le rouge et le jaune, passe par un maximum un peu supérieur à 400 entre $600^{\mu\mu}$ et $580^{\mu\mu}$, devient droit à partir de $550^{\mu\mu}$, et atteint des valeurs de 600 vers $480^{\mu\mu}$. La vibration elliptique obtenue est gauche : $k' - k$ est maximum entre $540^{\mu\mu}$ et $530^{\mu\mu}$, et est alors voisin de 3.

L'examen des résultats montre que les courbes de dispersion et de dichroïsme sont voisines pour le corps dissous et pour le corps pur; toutefois les courbes relatives au corps surfondu sont un peu décalées vers le rouge par rapport aux courbes relatives aux dissolutions. M. Tschugaeff avait déjà observé des résultats analogues pour d'autres composés. Dans les deux cas, le dichroïsme est maximum dans la région où l'absorption est maxima, et le maximum de la différence $k' - k$ semble correspondre au point d'inflexion de la courbe des pouvoirs rotatoires. Les ellipses observées sont toutes décrites dans le même sens (gauche); les rotations, gauches du côté rouge, sont droites du côté violet de la bande d'absorption; ce corps suit donc la règle de Natanson, aussi bien en solution qu'à l'état pur; du côté rouge de la bande d'absorption, le rayon qui se propage le plus vite est le moins absorbé; du côté violet, c'est le plus absorbé.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur la dissymétrie des ions positifs et négatifs relativement à la condensation de la vapeur d'eau.* Note (¹) de **M. E. Besson**, présentée par M. E. Bouty.

La différence que présentent les ions positifs et négatifs, au point de vue de la condensation de la vapeur d'eau, a été signalée pour la première fois

(¹) Présentée dans la séance du 17 juillet 1911.

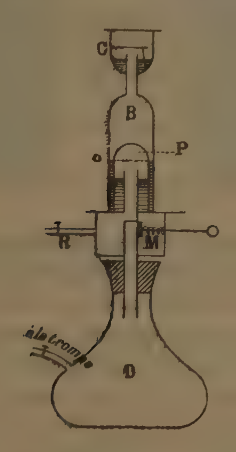
par M. C.-T.-R. Wilson (¹) qui observait l'intensité plus ou moins grande du nuage produit par une détente supérieure à la détente critique 1,25, sous l'action d'un champ électrique très faible. L'auteur pouvait faire prédominer à volonté dans l'appareil les ions négatifs ou positifs au moment de la détente.

Dans cette méthode, la comparaison des nuages n'est faite qu'avec les yeux et l'observation est souvent très difficile.

C'est pourquoi j'ai eu recours à une méthode d'inscription photographique

J'ai utilisé l'appareil de M. Langevin, qui est une modification de celui de Wilson.

Dans le schéma ci-dessous, C est la chambre de condensation, P un piston métal-



lique creux, qui glisse dans un cylindre de verre B; un joint hydraulique empêche la communication de B avec l'intérieur de P. Mis en communication avec l'atmosphère par le robinet R, le piston remonte; mis en relation avec le récipient D par la soupape M, il descend brusquement; un champ électrique peut être établi entre le couvercle métallique de la chambre et le plateau d'un petit trépied métallique situé à l'intérieur.

L'emploi de la méthode photographique exige un éclairage intense. Un faisceau lumineux émanant d'un arc (I = 22 ampères) est projeté à l'aide d'une lentille de 30^{cm} de distance focale placée à 60^{cm}, de façon à obtenir en vraie grandeur l'image

(¹) C.-T.-R. Wilson, *Philosophical Transaction*, A, t. 193, 1899.

du cratère à l'intérieur ou un peu en arrière de la chambre de condensation : une cuve d'alun est interposée sur le trajet du faisceau.

Les phénomènes de condensation étudiés présentent des perturbations au voisinage des parois de la chambre, dues à des mouvements de convection.

On observait, pour cette raison, dans un plan situé à une distance d'environ 1^{cm} en arrière de la paroi, à l'aide d'un microscope peu grossissant, permettant de viser à une distance de $2^{mm},5$. Il était disposé horizontalement, à peu près au milieu de la distance séparant les deux plateaux métalliques de la chambre de condensation; il était orienté de façon à faire un angle d'environ 40° avec l'axe du faisceau éclairant. En somme, l'éclairage était un éclairage latéral, et l'observation se faisait sur fond sombre. Les gouttes vivement éclairées se détachent nettement sur ce fond et se présentent souvent sous forme de petites lignes brillantes.

Dans le cas où le nuage est peu épais, les gouttes, qui ne sont au point que d'une façon imparfaite, fournissent des taches plus ou moins brillantes d'apparence circulaire et empiétant les unes sur les autres. Le mouvement des gouttes s'observait sur le verre dépoli d'une chambre photographique. La rapidité de ce mouvement exige l'emploi de poses très courtes, $\frac{1}{50}$ de seconde environ, et de plaques extra-rapides. Malgré cela les gouttes ne paraissent pas parfaitement immobiles.

Ce dispositif m'a permis de suivre la formation du nuage dans tous ses détails.

Je me propose seulement aujourd'hui de communiquer les résultats relatifs à la dissymétrie des ions positifs et négatifs.

Ceux-ci étaient produits par les rayons X envoyés sur la chambre de condensation dans une direction perpendiculaire à l'axe du faisceau éclairant. A 4^{cm} de la chambre on place un écran de plomb de 4^{mm} d'épaisseur, portant une fente horizontale de 2^{mm} de largeur environ, disposée un peu au-dessus du plan horizontal passant par le plateau inférieur de la chambre. De l'autre côté se trouve un tube focus, disposé de manière à envoyer un faisceau de rayons horizontal.

L'anticathode est à 12^{cm} de l'écran; entre les deux plateaux de la chambre de condensation, on peut établir un champ de 4 volts alternativement dans les deux sens.

Dans les expériences réalisées, l'air de la chambre était soumis à l'action ionisante pendant 2 secondes et l'action des rayons se produisait encore au moment de la détente.

Le nuage était photographié 2 secondes après la détente. L'obturateur était déclanché électriquement et la détente avait pour valeur 1,255.

Lorsque le faisceau de rayon X rase le plateau inférieur, porté au poten-

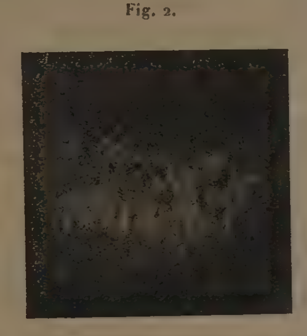
tiel le plus élevé, les ions négatifs sont plus rapidement captés que dans le cas contraire.

Dans la très grande majorité des cas, la dissymétrie signalée par M. C.-T.-R. Wilson, au sujet de la plus grande facilité de condensation de la vapeur d'eau par les ions négatifs, non sensible à l'œil nu a été mise en évidence d'une façon très nette sur la photographie.

Les négatifs 1 et 2 ci-dessous appartiennent à une série de six photogra-

Fig. 1.

Fig. 2.



phies exécutées dans une même séance alternativement avec ions positifs et ions négatifs dominants. Les clichés 2, 4, 6 sont nettement plus noirs que les autres et ce sont ceux qui correspondent aux ions négatifs dominants. La dissymétrie est évidente.

S'il y a incertitude dans quelques cas, cela tient aux difficultés inhérentes à ce genre d'expériences :

1° Il est très difficile d'obtenir rigoureusement la même détente dans les expériences consécutives;

2° La source ionisante n'est pas rigoureusement constante;

3° Au moment de la détente, il se produit des remous qui dispersent les gouttes de diverses manières et rendent l'observation directe à peu près impossible, etc.

Il n'est donc pas surprenant qu'on n'ait pas toujours réussi à répéter avec succès les expériences de M. Wilson.

PHYSIQUE. — *Sur la dépense d'énergie nécessaire pour produire l'unité d'intensité lumineuse.* Note de MM. **H. Buisson** et **Ch. Fabry**, présentée par M. P. Villard.

Ayant précédemment mesuré en quantités d'énergie les intensités des diverses radiations émises par une lampe au mercure, nous avons jugé utile d'évaluer les intensités de celles qui sont visibles en les comparant aux unités photométriques usuelles. Ces mesures photométriques, dans lesquelles on compare l'intensité d'une radiation monochromatique (jaune, verte ou violette) avec celle d'un étalon à flamme (lampe Hefner), sont sujettes à toutes les difficultés et à toutes les incertitudes des mesures de photométrie hétérochrome. On a pris la moyenne des résultats obtenus par plusieurs observateurs.

La lampe employée est une lampe Heræus (longueur du tube de quartz 6^{cm}, intensité du courant 3,5 ampères, tension aux bornes 27 volts). Les radiations étudiées sont : la radiation violette 4538, la verte 5460 et le groupe des deux radiations jaunes 5780. Chacune d'elles peut être isolée des autres par des absorbants qui l'affaiblissent peu et d'une façon d'ailleurs connue. Les mesures photométriques sont faites au moyen d'un photomètre Lummer, en prenant comme source étalon une lampe Hefner, pour l'intensité de laquelle on admet 0,9 bougie internationale.

On a ainsi trouvé que les intensités lumineuses, dans la direction normale au tube de la lampe, sont : 2,1 bougies pour la radiation violette, 41,5 pour la verte et 17 pour les jaunes.

D'autre part, dans la même direction, à 1 mètre de la lampe, les quantités d'énergie correspondant aux trois radiations sont : $0,513 \times 10^{-5}$, $0,583 \times 10^{-5}$ et $0,285 \times 10^{-5}$ watt par centimètre carré.

Un calcul très simple donne alors, pour chacune des radiations, le nombre de watts rayonnés par bougie moyenne sphérique. On trouve ainsi, pour la radiation violette 0,31 watt par bougie; 0,018 pour la radiation verte et 0,021 pour les jaunes.

La radiation verte 5460 se trouve justement dans la région du spectre qui produit, à énergie égale, la plus forte impression sur notre œil. Le nombre trouvé pour cette radiation, 0,018 watt par bougie, correspond donc à la dépense minimum possible d'une lampe qui transformerait entièrement l'énergie qu'elle reçoit en radiation lumineuse la plus avantageuse. L'intensité lumineuse dans ces conditions serait de 55 bougies par watt. Diverses évaluations, obtenues par des procédés très indirects, ont déjà été données

pour ce nombre, appelé quelquefois équivalent mécanique de la lumière; les résultats obtenus, très discordants, oscillent entre 17 bougies par watt (Drysdale) et 72 bougies par watt (Hyde) (¹).

Pour la radiation jaune 5780 le nombre de watts par bougie est légèrement plus grand que pour la verte; cependant, la radiation jaune contribue pour une part notable à l'éclairage fourni par une lampe au mercure, surtout avec les lampes poussées où son énergie est considérable. Quant à la radiation violette, bien que les lampes à mercure l'émettent avec une intensité comparable à celle de la raie verte, elle ne contribue à l'éclairage que d'une manière insignifiante par suite de la très faible sensibilité de notre œil.

RADIOACTIVITÉ. — *Action de l'émanation du radium sur les sels de thorium.* Note de MM. **Herschfinkel**, présentée par M. P. Villard.

MM. Ramsay et Usher (²) ont montré il y a deux ans qu'une solution d'azotate de thorium abandonnée à elle-même pendant plusieurs mois dégage une certaine quantité d'acide carbonique ($0^{cm^3},58$ à $1^{cm^3},2$ pour une solution renfermant 270^g de sel), et que si l'on fait agir une forte émanation de radium sur le même sel de thorium il se produit encore plus rapidement des quantités analogues d'acide carbonique (environ $0^{cm^3},5$ lorsqu'on fait agir l'émanation de radium en équilibre avec environ $0^g,2$ de radium sur 270^g d'azotate de thorium). Non seulement le thorium mais tous les éléments du même groupe (Si, Zr, Ti) donnent de l'acide carbonique par l'action de l'émanation du radium, mais en quantité moindre que le thorium. L'action de l'émanation sur d'autres sels [$Hg(NO^3)^2$, 300^g] n'a donné lieu qu'à une très faible production de gaz carbonique.

Pour expliquer ce résultat, MM. Ramsay et Usher ont supposé que le carbone de l'acide carbonique dont ils ont observé la production provient d'une transformation des atomes du groupe du thorium par l'action de l'émanation du radium. D'autre part, on sait déjà qu'en présence d'émanation les matières organiques s'oxydent très facilement en donnant de l'acide carbonique (³).

Pour cette raison il était nécessaire de répéter les expériences de M. Ramsay et de rechercher si le dégagement de l'acide carbonique n'était

---

(¹) Ives, *Transactions of the Illuminating Engineering Society*, t. V, 1910, p. 132.

(²) Ramsay, *Journ. chem. Soc.* (*Trans.*), t. XCV, avril 1909, p. 624. — Ramsay et Usher, *Ber. d. chem. Ges.*, 42, t. III, juillet 1909, p. 2930.

(³) Mme Curie, *Traité de Radioactivité*.

pas dû à la présence de petites quantités d'impuretés organiques dans les sels examinés.

J'ai fait différentes expériences avec l'azotate de thorium et je dois adresser mes vifs remercîments à Mme Curie pour avoir bien voulu mettre à ma disposition les fortes quantités d'émanation de radium employée dans mes expériences, qui ont été faites dans son laboratoire.

L'appareil qui m'a servi et qui sera décrit d'une manière détaillée dans un Mémoire plus étendu, permettait de mettre en présence l'émanation et l'azotate de thorium en évitant tout contact avec les robinets dont la graisse pouvait être une cause de production de gaz carbonique. L'appareil avait été soigneusement nettoyé au mélange chromique.

L'émanation provenait d'une solution contenant environ 3^{dg} de chlorure de radium; elle était soigneusement purifiée et débarrassée de toute trace de gaz carbonique.

L'azotate de thorium employé avait été spécialement purifié par la Maison Merck, en vue d'éviter autant que possible la présence d'impuretés organiques.

Les différentes opérations qui étaient effectuées pour extraire le gaz de l'appareil ne donnaient pas lieu à une perte notable du gaz carbonique qui pouvait y être contenu. Par exemple on pouvait introduire $0^{cm},1$ de gaz carbonique et en déceler facilement la présence dans le gaz extrait de l'appareil.

Dans la première expérience j'ai lancé une forte quantité d'émanation sur beaucoup d'azotate de thorium. Quand la plus grande partie de l'émanation, qui était toujours en contact avec l'azotate de thorium, a été détruite, j'ai analysé le contenu gazeux de l'appareil.

Pour extraire le gaz de l'appareil on chauffe la solution de thorium en faisant barboter en même temps du gaz tonnant obtenu par l'électrolyse de l'eau. Le gaz est introduit ensuite dans un eudiomètre.

Dans cet eudiomètre, après la recombinaison du gaz tonnant, on transforme l'acide carbonique en oxyde de carbone par l'action d'une étincelle en présence de phosphore. Les combinaisons nitrées qui se trouvent sûrement dans le contenu gazeux sont absorbées par le mercure après l'action de l'étincelle en présence d'oxygène.

L'oxyde de carbone est enfin dosé par la méthode de M. Nicloux (action sur l'acide iodique avec mise en liberté d'iode). Finalement, la présence du gaz carbonique est caractérisée par la production de la coloration rose de la solution d'iode dans le sulfure de carbone.

En faisant agir l'émanation en équilibre avec $0^{g},1$ de radium sur 125^{g} d'azotate de thorium pendant 12 jours, on obtient environ 1^{cm^3} d'acide carbonique.

La solution de thorium, laissée sans émanation pendant le même temps, n'a donné qu'une trace de gaz carbonique.

Si l'on remplace le sel de thorium par l'eau distillée, l'émanation ne donne que peu ($0^{cm^3},1$) d'acide carbonique.

Si l'action de l'émanation sur le sel de thorium n'est pas un phénomène de transformation atomique, mais un phénomène d'oxydation, il faut qu'un autre agent oxydant, par exemple le permanganate de potasse, donne aussi de l'acide carbonique avec l'azotate de thorium, c'est-à-dire avec son impureté organique. J'ai ajouté à la solution d'azotate de thorium une petite quantité de permanganate de potasse, en refroidissant, pour que l'action ne commence pas trop tôt. J'ai trouvé alors des quantités de gaz carbonique encore plus grandes que dans le cas de l'émanation.

On peut donc en conclure que l'acide carbonique qui se forme dans le thorium avec l'émanation ne provient pas d'une transformation de l'atome de thorium en carbone.

En tout cas, la production d'acide carbonique observée par M. Ramsay ne prouve pas cette transformation, puisqu'une action oxydante donne également de l'acide carbonique.

L'impureté contenue dans le sel de thorium est très probablement une trace d'acide oxalique qui est employé au cours de sa préparation.

Il me paraît probable que, dans le cas des autres substances ayant donné un dégagement de gaz carbonique, une cause analogue pourra être mise en évidence.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les densités des phases coexistantes (densités orthobares) et le diamètre de l'anhydride sulfureux au voisinage du point critique* [1]. Note de M. **Ettore Cardoso**, présentée par M. Georges Lemoine.

I. Nous avons récemment entrepris une série de recherches sur la loi du diamètre rectiligne à des températures voisines du point critique.

Nous publions aujourd'hui sommairement les résultats obtenus avec l'anhydride sulfureux dont les densités orthobares ont fait l'objet de belles recherches de la part de MM. Cailletet et Mathias [2].

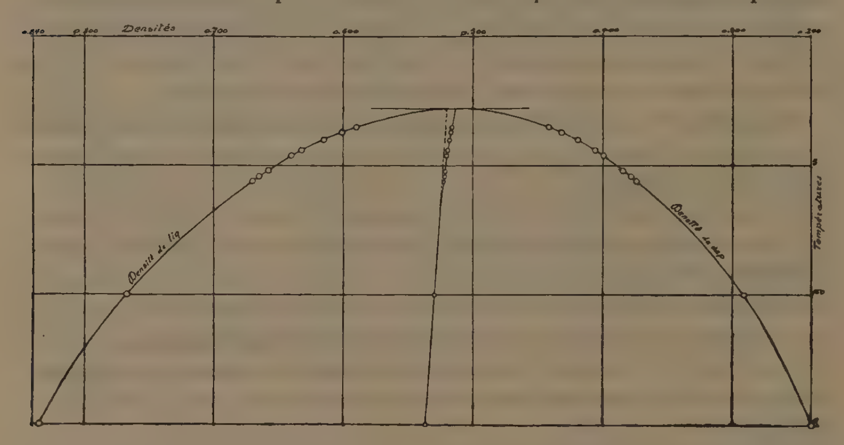
---

[1] Nos premières recherches ont été faites en 1909. — *Cf. Archives de Genève*, t. XXVIII, 1909, p. 392.

[2] *Comptes rendus*, t. 102, 1886, p. 1202.

II. Sans insister sur le détail des expériences, nous rappellerons que ces mesures ont été effectuées à l'aide de deux tubes de Natterer de construction particulière. Ces deux tubes ont été placés simultanément dans une étuve du type Ramsay-Young (modifiée par nous) à liquide bouillant sous des pressions variables ([1]). Le gaz utilisé a été purifié chimiquement, puis liquéfié et distillé dans des appareils entièrement en verre soudé; toutes les précautions ont été prises lors du remplissage des tubes pour éviter la décomposition du gaz lors de la fermeture du chalumeau (congélation du gaz dans l'air liquide, dans le vide).

III. Nous avons fait une première série de mesures préliminaires sur une paire de



tubes non munis d'agitateur. Nous avons obtenu un diamètre très courbé au voisinage du point critique.

Les expériences ont été reprises sur une autre paire de tubes munis d'un agitateur électromagnétique pour annuler l'action de la pesanteur ([2]) et éviter les retards de vaporisation ([3]). Sans vouloir donner le résultat complet de nos observations sur ces deux tubes, nous dirons cependant que nous avons constaté, d'une manière générale, la grande influence de la température et de l'agitation sur l'état final ([4]).

En effectuant les mesures à température montante et en agitant la phase liquide seulement, ces deux tubes nous ont donné d'excellents résultats et nous avons toujours pu atteindre l'état final assez rapidement. La figure ci-dessus (réduction à $\frac{1}{5}$ d'une

---

([1]) L'idée de placer les deux tubes simultanément dans la même étuve est due à M. Ter Gazarian (*J. Chim. Phys.*, t. IV, 1906, p. 140).

([2]) Gouy, *Comptes rendus*, t. 115, 1892, p. 720.

([3]) Villard, *Comptes rendus*, t. 121, 1895, p. 115.

([4]) Les résultats de nos observations sur ces deux tubes (environ 60 heures), ainsi que l'interprétation, feront l'objet d'un prochain Mémoire dans un autre Recueil.

figure où l'échelle était de 1^{mm} pour $\frac{1}{20}$ de degré et pour $\frac{1}{500}$ sur la densité) permet de s'en rendre compte.

Dans ces conditions, le diamètre parfaitement rectiligne jusqu'à environ 4° du point critique (car il se raccorde parfaitement avec celui de MM. Cailletet et Mathias) s'infléchit notablement [1] et à l'abscisse 157°,2 (point critique de SO^2) correspond une ordonnée 0,513 définissant la densité critique. Remarquons que l'extrapolation du *diamètre rectiligne* donnerait 0,520 pour densité critique et que cette valeur se confond avec celle de MM. Cailletet et Mathias.

IV. Nous poursuivons actuellement l'étude de ce phénomène ; nous nous réservons donc de revenir sur les causes de cette incurvation qu'on peut attribuer au dispositif expérimental utilisé ou à la conception qu'on se fait de l'état critique. Dans le premier cas, on pourrait l'attribuer à plusieurs causes parmi lesquelles nous signalerons : l'entraînement de vésicules dans la phase gazeuse qui aurait pour effet d'abaisser la densité du liquide, les faibles différences de température dans l'étuve, et enfin (bien que cela paraisse moins probable), les retards de vaporisation. Au point de vue théorique, il y aurait lieu de relier l'étude de ce phénomène à diverses considérations déduites de l'équation d'état.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur une anomalie de la réfraction moléculaire dans la série des glyoximes substituées.* Note de MM. **L. Tchougaeff** et **P. Koch**, présentée par M. A. Haller.

En poursuivant l'étude de la réfraction de certains composés métallammoniés complexes, nous avons remarqué que les cobaltiaques dérivés de la diméthylglyoxime $CH^3 - \underset{NOH}{\overset{\|}{C}} - \underset{NOH}{\overset{\|}{C}} - CH$ montrent une exaltation anomale de la réfraction moléculaire. Guidés par cette observation nous avons entrepris une étude réfractométrique de quelques glyoximes bisubsti-

(1) Il y a lieu de signaler que MM. Kamerlingh Onnes et Keesom ont obtenu au voisinage du point critique un point légèrement au-dessous du diamètre rectiligne pour CO^2 (Cf. *Comm. Lab. de Leyde*, n° 104).

tuées $R^{1} - \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - R^{11}$, et nous avons pu constater que tous les représentants de ce groupe présentent une exaltation régulière de la réfraction moléculaire. La valeur de cette exaltation qui est sensiblement constante dans la série grasse (1,30 environ pour la raie D de sodium), devient beaucoup plus considérable dans la série aromatique (dans le cas des benzildioximes).

Par contre, les dioximes de la série grasse contenant les deux groupements NOH en position β ou γ

$$CH^3 - \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - CH^2 - \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - CH^3 \qquad CH^3 - \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - CH^2 - CH^2 - \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - CH^3$$

ne présentent aucune anomalie appréciable, les valeurs de la réfraction moléculaire trouvées par expérience se confondant sensiblement avec celles prévues par la théorie.

La nature de cette anomalie est donc intimement liée à la position α de deux groupements NOH dans le système $-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} -$, rappelant vivement l'enchaînement « conjugué » de deux liaisons éthyléniques $c = c - c = c$, de M. Thiele, ainsi que les enchaînements analogues $c = c - c \equiv c$, $c = c - c = o$, ..., qui d'après les recherches récentes de MM. Bruhl, Auwers, A. Haller, Moureu, Jocitch, Smedley (¹), etc., représentent la condition fondamentale d'exaltation anomale des composés organiques. Aussi peut-on rapprocher de l'anomalie dont il vient d'être parlé celle qui a été signalée par MM. Muller et Bauer (²) pour certains composés contenant le groupement $R - \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - \underset{\underset{O}{\|}}{C} -$, la valeur de l'exaltation augmentant dans ce cas en même temps que le radical R devient plus électronégatif.

Les résultats de nos mesures qui ont été faites au moyen du réfractomètre système Pulfrich-Zeiss, sont consignés dans le Tableau ci-après. Ils se rapportent au rayon D de sodium et à la température de 20°.

Nous avons examiné les substances suivantes en solution alcoolique ou

---

(¹) Voir par exemple S. Smiles, *The relations between chemical constitution and some physical properties;* London, 1910.

(²) *Journ. de Chimie physique*, t. I, 1903, p. 190.

pyridique : la méthyléthylglyoxime, la méthylpropylglyoxime, la méthylisobuthylglyoxime, l'acétylacétonedioxime, l'acétonylacétonedioxime et les benzildioximes α et β. Les valeurs de réfraction moléculaire ont été calculées d'après la formule bien connue

$$\mathrm{MR}=\mathrm{M}\left[\frac{n^2-1}{n^2+2}\times\frac{1}{d}\times\frac{100}{p}-\frac{n_0^2-1}{n_0^2+2}\,\frac{1}{d_0}\times\frac{100-p}{p}\right].$$

Pour le calcul des valeurs théoriques des réfractions moléculaires nous nous sommes servis des réfractions atomiques de M. Conrady, en adoptant pour la réfraction du groupement NOH la valeur 6,55 que nous avons calculée d'après les données de M. Bruhl pour un grand nombre de monoximes appartenant à la série grasse.

Formule.	Dissolvant.	Concentration p.	Réfraction moléculaire expér. MR.	Réfraction moléculaire calculée.	Exaltation Δ.
$CH^3-C-C-C^2H^5$ (‖NOH ‖NOH)	Alcool éthylique ($d_4^{20}=0,78993$)	8,4290 12,0869	35,26 35,29	34,01	+1,27
$CH^3-C-C-C^2H^5$ (‖NOH ‖NOH)	Pyridine ($d_4^{20}=0,97958$)	12,0339	35,31	34,01	+1,30
$CH^3-C-C-C^3H^7$ norm. (‖NOH ‖NOH)	Alcool éthylique ($d_4^{20}=0,78993$)	8,4544 6,3803	39,90 40,00	38,62	+1,33
$CH^3-C-C-C^4H^9$ iso. (‖NOH ‖NOH)	Alcool éthylique ($d_4^{20}=0,79044$)	9,0778 6,0516	44,52 44,55	43,22	+1,32
$C^6H^5-C-C-C^6H^2$ (‖N—OH ‖HO—N) syn.	Pyridine ($d_4^{20}=0,97982$)	5,7451	71,69	68,87	2,82
$C^6H^5-C-C-C^6H^5$ (‖HO—N ‖N—OH) anti	Pyridine ($d_4^{20}=0,97982$)	11,4155	72,32	68,87	3,45
$CH^3-C-CH^2-C-CH^3$ (‖NOH ‖NOH)	Pyridine ($d_4^{20}=0,97982$)	6,0555 8,0026	34,06 34,31	34,01	+0,18
$CH^3-C-CH^2-CH^2-C-CH^3$ (‖NOH ‖NOH)	Pyridine ($d_4^{20}=0,97937$)	12,3983	38,45	38,62	—0,17

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la notion de tension d'expansibilité.*
Note (¹) de M. L. Gay, présentée par M. A. Haller.

Par *tension d'expansibilité* d'un fluide quelconque (corps pur ou mélange), relativement à un constituant, j'entends la tension qu'aurait ce constituant *maintenu à l'état idéal de gaz parfait* et en équilibre osmotique avec le fluide.

Si nous appliquons à ce système l'équation différentielle établie dans une Note précédente (²), entre la température et les pressions respectives de deux phases fluides en équilibre osmotique, on obtient la relation

$$d \log \pi = \frac{M}{RT}\left(\frac{\partial V}{\partial m} dP + E \frac{\partial Q}{\partial m} \frac{dT}{T}\right), \tag{1}$$

où T, P, π sont respectivement la température, la pression et la tension d'expansibilité du fluide;

M son poids moléculaire à l'état de gaz parfait;

$\frac{\partial V}{\partial m}$ l'accroissement de volume du fluide, pris en quantité infinie, quand on lui ajoute l'unité de masse du constituant considéré;

$\frac{\partial Q}{\partial m}$ la chaleur absorbée dans le passage osmotique, à température constante, de cette unité de masse, du fluide dans le gaz parfait. Je l'appellerai *chaleur latente d'idéalisation du fluide*, relativement au constituant considéré.

Si la pression a une valeur ε assez faible, pour que le fluide se comporte comme un mélange de gaz parfaits, chimiquement indifférents, π tend vers εx (x étant la fraction moléculaire du constituant contenue dans une molécule totale du fluide).

En intégrant on obtient alors

$$\log \frac{\pi}{x} = \frac{M}{R} \int_{\varepsilon}^{(P, T)} \frac{1}{T}\left(\frac{\partial V}{\partial m} dP + E \frac{\partial Q}{\partial m} \frac{dT}{T}\right) + \log \varepsilon. \tag{2}$$

(¹) Présentée dans la séance du 17 juillet 1911.

(²) *Comptes rendus*, t. 151, 1910, p. 612.

Corps pur. — Alors, la relation précédente devient

$$\log \pi_0 = \frac{M}{R} \int_{\varepsilon}^{(P_1 T)} \frac{1}{T} \left(V\, dP + E \mathcal{L} \frac{dT}{T} \right) + \log \varepsilon, \tag{3}$$

V volume spécifique, $\mathcal{L}$ chaleur latente d'idéalisation du corps.

Pour le corps théorique, vérifiant exactement la relation de Van der Waals, le calcul donne

$$\pi_0 = \left[P + \frac{a}{(MV)^2} \right] e^{\frac{1}{RT} \left\{ \left[P + \frac{a}{(MV)^2} \right] b - 2 \frac{a}{MV} \right\}}, \tag{4}$$

$$EM\mathcal{L} = RT - MV \left[P - \frac{a}{(MV)^2} \right]. \tag{5}$$

Si le corps est à l'état gazeux, on obtient en première approximation

$$\pi_0 = P - \frac{a}{(MV)^2}. \tag{6}$$

Si, au contraire, P est négligeable à côté de la pression interne (c'est généralement le cas dans l'état liquide), on a toujours en première approximation

$$\pi_0 = \frac{RT}{MV - b} e^{-\frac{2MV - b}{MV - b}}. \tag{7}$$

Si dans les équations (5) et (7) nous remplaçons $\mathcal{L}$ et π_0 par la chaleur de vaporisation L et la tension de vapeur p_0 d'un corps réel, nous n'obtiendrons qu'une grossière approximation. Nous aurons une meilleure approximation à l'aide des relations

$$EML = M(v - V) p_0 + \frac{a}{M} \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{v} \right), \tag{5 bis}$$

$$p_0 - \frac{a}{(Mv)^2} = \frac{RT}{MV - b} e^{-\frac{2MV - b}{MV - b}}, \tag{7 bis}$$

v volume spécifique de la vapeur saturante.

Ces équations permettent la détermination expérimentale des constantes a et b.

Mélanges. — Soient, dans un mélange fluide, certains constituants réagissant chimiquement selon la réaction

$$aA + bB + \ldots \rightleftharpoons nN + oO + \ldots.$$

De la relation (1) on tire aisément

$$d(\Sigma a \log \pi_A - \Sigma n \log \pi_N) = \frac{E\mathfrak{Q}}{RT^2} dT,$$

Q chaleur dégagée dans la réaction

$$aA + bB + \ldots \rightarrow nN + oO + \ldots$$

effectuée, sous pression constante, entre les constituants à l'état de gaz parfaits.

La loi de Guldberg et Waage s'applique donc à tout mélange fluide, au moins quant aux tensions d'expansibilité.

Des équations (2) et (3) résulte la relation

$$\log n = \log(r_0 x) = \frac{M}{R} \int_{\varepsilon}^{(P,T)} \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial m} - V \right) dP + \frac{\partial q}{\partial m} \frac{dT}{T} \right],$$

$\frac{\partial q}{\partial m}$ chaleur de dilution du constituant dans le mélange.

D'où, pour un mélange de corps normaux ne réagissant pas chimiquement et pris dans le voisinage de leur limite de compressibilité [1],

$$\pi = \pi_0 x.$$

La règle de Linebarger-Zawidzki s'applique donc aux tensions d'expansibilité.

Elle ne s'applique aux tensions de vapeur p qu'autant que la vapeur suit les lois des gaz. Sinon, il faut *diminuer p* de $\frac{a}{(M\varphi)^2}$ [2].

Si le mélange est dans le voisinage de sa limite de compressibilité, mais non le constituant, on a toujours

$$\pi = kx.$$

Mais on démontre que *k est très nettement supérieur à* π_0.

Cela explique pourquoi, dans les solutions de CO^2, Dolezalek trouve $\frac{p}{x}$ supérieur à p_0.

---

(1) Voir la Note déjà citée.

(2) Dolezalek (*Zeits. f. ph. Ch.*, t. LXXI, 1910, p. 191) *augmente* au contraire p de cette même quantité.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude du rayonnement ultraviolet des lampes à vapeur de mercure en quartz.* Note [1] de M. **Victor Henri**, présentée par M. A. Dastre.

Ladenburg (1904), Küch et Retschinsky (1906), Buisson et Fabry (1911) ont mesuré par des méthodes physiques l'énergie du rayonnement ultraviolet des lampes à vapeur de mercure en quartz.

Nous avons entrepris l'étude de ce rayonnement ultraviolet par une série de réactions photochimiques.

Nous présentons aujourd'hui les résultats sur l'influence du régime électrique des lampes à mercure.

Les réactions chimiques employées pour suivre le rayonnement ultraviolet doivent satisfaire aux conditions suivantes : 1° être bien plus sensibles aux rayons ultraviolets extrêmes ($\lambda < 3022$), qu'aux rayons visibles et ultraviolets > 3022 ; 2° se produire avec une vitesse assez grande et bien régulière; 3° pouvoir être mesurées avec une précision suffisante.

Nous avons choisi les réactions suivantes :

1° Dissociation de HCl pur et sec; cette réaction est produite exclusivement par les rayons ultraviolets extrêmes de $\lambda < 2800$; en mesurant après 5 ou 10 minutes le degré de dissociation de HCl, on obtient une donnée très exacte sur l'intensité du rayonnement ultraviolet.

2° Décomposition de l'eau oxygénée en solution pure dans l'eau distillée; cette réaction se produit 10 fois plus lentement lorsqu'on interpose entre la lampe et le vase un écran de verre blanc de 1^{mm} d'épaisseur.

3° Apparition d'acides dans une solution de saccharose; on mesure la concentration en ions H par la méthode électrométrique avec électrode à hydrogène. Un écran de verre ralentit la réaction 15 à 20 fois.

4° Décomposition de KJ en présence d'acide sulfurique. Un écran de verre ralentit la réaction de 4 à 5 fois.

5° Action sur le papier au citrate d'argent; si l'on fait des échelles de teintes correspondant à des durées d'exposition croissantes, d'après les méthodes employées en sensitométrie, on arrive facilement à avoir des mesures avec des écarts ne dépassant par 5 pour 100. Un écran de verre ralentit la réaction de 8 fois.

6° Action sur une émulsion de coli; 100^{cm^3} d'une émulsion de coli sont placés dans une capsule en porcelaine forme creuset de 6^{cm} de diamètre, le fond de la capsule étant à 20^{cm} de la lampe; un écran de verre augmente la durée de stérilisation de 1000 à 2000 fois.

---

[1] Présentée dans la séance du 17 juillet 1911.

Enfin nous avons mesuré au spectrophotomètre l'intensité de cinq régions du spectre visible de la lampe à mercure : rouge $\lambda = 6123$ et 6073, jaune 5790 et 5769, vert 5460, bleu 4358 et violet 4046.

Toutes ces réactions ont été faites pour deux lampes à mercure en quartz, du modèle Westinghouse 110 volts et 220 volts, ayant, la première, un tube lumineux de 60^{mm} et une boule de condensation de 45^{mm} de diamètre au-dessus du pôle +, recouverte d'un capuchon en amiante pour modérer le refroidissement; la seconde, avec un tube lumineux de 130^{mm} et une boule de condensation de 45^{mm}, sans capuchon d'amiante. Une résistance variable permettait d'allumer ces lampes à des régimes différents. On attendait chaque fois au moins 30 minutes avant de faire les mesures; de plus, pour les régimes poussés, on laissait la lampe brûler au moins pendant 15 heures.

Dans la Note présente, nous donnons les résultats des mesures sur le citrate d'argent, sur l'iodure de potassium, sur le coli et au spectrophotomètre.

Dans les Tableaux suivants, les activités sur le citrate sont représentées par les inverses des durées nécessaires pour obtenir une certaine teinte type. Le premier nombre est un nombre arbitraire. Pour le coli, nous indiquons la durée de stérilisation à 20^{cm} de distance et puis l'activité bactéricide obtenue en divisant un nombre arbitraire 1500 par la durée de stérilisation. Pour l'action sur KI, les nombres indiquent combien de millièmes de milligramme d'iode sont mis en liberté après 30 secondes.

Lampe à 110 volts.

				Coli.		Spectrophotomètre.				
Volts.	Ampères.	Watts.	Citrate.	Durée de stérilisation.	Activité bactéricide.	Rouge 6123.	Jaune 5790.	Vert 5460.	Bleu 4358.	Violet 4046.
23....	2,3	52,9	8	300^{sec}	5	»	»	»	»	»
31....	2,75	85,2	16	»	»	1	1	1	1	1
35....	2,9	101,5	20	120	12,5	»	»	»	»	»
44....	3,0	132	40	»	»	2,80	2,83	2,15	1,86	2,30
50....	3,0	150	50	40	37,5	»	»	»	»	»
59....	3,25	192	80	30	50	12,8	10,52	6,17	4,99	6,34
66....	3,35	221	110	20	75	»	»	»	»	»
73....	3,4	248	168	»	»	»	»	»	»	»
78....	3,45	279	300	10	150	21,1	18,9	8,87	7,35	6,67
90....	3,5	315	400	8	190	»	»	»	»	»

Lampe à 220 volts.

Volts.	Ampères.	Watts.	Citrate.	Coli. Durée de stérilisation.	Coli. Activité bactéricide.	K. I.	Spectrophotomètre. Rouge.	Jaune.	Vert.	Bleu.
37...	2,6	96,2	25	60sec	25	25	0,22	0,32	0,43	0,40
48...	3,3	158	37,5	40	37,5	30	»	»	»	»
54...	3,4	184	58	»	»	52,5	»	»	»	»
60...	3,5	210	90	20	75	»	2,09	1,63	1,34	1,50
72...	3,75	270	185	10	150	105	»	»	»	»
76...	3,9	296	235	»	»	140	»	»	»	»
86...	4,2	361	350	5	300	210	8,51	6,20	3,68	3,41
100...	4,2	420	550	3	500	315	»	»	»	»
107...	4,3	460	730	»	»	»	»	»	»	»
111...	4,4	488	850	»	»	420	»	»	»	»
119...	4,55	541	1000	2	750	480	»	»	»	»
140...	4,7	658	1700	1	1500	600	»	»	»	»

L'examen des deux Tableaux précédents montre que :

1° Le rayonnement ultraviolet d'une lampe brûlant dans l'air augmente extrêmement vite lorsqu'on élève son régime électrique. Cette augmentation est particulièrement rapide au-dessus de 200 watts. Ainsi une lampe à 110 volts au régime faible stérilise seulement en 300 secondes et au régime élevé stérilise déjà en 8 secondes. De même, une lampe à 220 volts brûlant dans l'air stérilise au régime électrique faible seulement en 60 secondes et au régime fort la destruction du coli est produite déjà en 1 seconde.

2° L'action sur le citrate d'argent est absolument parallèle à l'action bactéricide des rayons émis par une lampe; on peut donc, dans les applications à la stérilisation, contrôler le rendement en ultraviolet d'une lampe à mercure par la réaction sur le citrate d'argent.

3° La réaction sur l'iodure de potassium croît plus lentement que celle sur le citrate et sur le coli.

4° L'intensité des raies jaunes 5790 et 5769 croît bien plus vite que celle des raies verte et bleue (résultat déjà obtenu par Küch et Retschinsky et par Pflüger); l'activité des rayons de la lampe sur le citrate et sur le coli croît à peu près aussi vite que l'intensité des raies jaunes, ce qui montre que le rayonnement ultraviolet extrême augmente bien plus vite que le rayonnement visible total de la lampe.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la chaleur latente de fusion et la chaleur spécifique des acides gras.* Note de MM. G. **Massol** et A. **Faucon**, présentée par M. H. Le Chatelier.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons indiqué les anomalies que présentent les chaleurs spécifiques de l'acide propionique à l'état solide et à l'état liquide, et montré que la chaleur latente de fusion de cet acide, prise même après 3 heures de solidification, est toujours inférieure à la chaleur latente calculée d'après les relations de Raoult-Van 't Hoff et de De Forcrand.

L'acide formique et l'acide acétique avaient donné des résultats analogues; nous nous sommes adressés à un acide à poids moléculaire plus élevé : l'acide laurique (*p.m.* = 200). Nos déterminations ont été faites avec un acide pur de Kahlbaum dont la température de fusion était de 42°,7 et qui, après dessiccation et plusieurs cristallisations par fusion, s'est élevée à 43°,62.

Chaleur spécifique à l'état solide. — Nous avons obtenu :

C_s = 0,388	à la température moyenne de	— 22°,4	(moyenne de 12	expériences);
0,430	»	0°	(» 13	»);
0,540	»	+ 34°,8	(» 10	»).

La chaleur spécifique augmente rapidement à mesure que la température s'élève et que l'on s'approche du point de fusion ; la chaleur spécifique à l'état solide peut même devenir supérieure à celle du liquide.

Chaleur spécifique à l'état liquide. — Nous avons trouvé :

C_e = 0,515 à la température moyenne de + 57°,25 (moyenne de 4 expériences),

nombre très voisin de celui donné par les Tables de Landolt, 0,521 à la température moyenne de + 49°.

Chaleur latente de fusion. — Nous avons déterminé la chaleur de fusion en partant de l'acide solide renfermé dans un tube en platine et fondu dans l'eau du calorimètre maintenue à la température de 54° à 55° C. Les nombres obtenus dans une série d'expériences très concordantes ont donné, pour 1^g,

$$C_f = 46^{Cal},68.$$

Eykman ([2]) avait obtenu, par la relation de Raoult-Van 't Hoff, $44^{Cal},9$; d'autre part,

---

([1]) **Massol** et **Faucon**, *Comptes rendus*, t. 149, 1909, p. 345.

([2]) **Eykman**, *Zeit. f. phys. Chem.*, t. III, 1889, p. 209.

expérimentalement, Stohmann et Wilsing [1] ont trouvé $43^{Cal},7$; ces nombres sont suffisamment concordants.

Chaleur latente de solidification. — Inversement, en plongeant le tube de platine renfermant l'acide fondu dans l'eau du calorimètre maintenue à une température inférieure à celle de la fusion, nous avons trouvé comme moyenne de plusieurs expériences $37^{Cal},42$, nombre notablement inférieur à la chaleur de fusion et qui montre que pendant la durée de l'expérience calorimétrique l'acide ne reprend pas complètement son état primitif.

Cependant, si l'on suit la marche du thermomètre calorimétrique, on constate que la solidification se fait rapidement, que la chaleur latente est cédée brusquement et qu'ensuite le thermomètre reste stationnaire pendant un temps relativement assez long (40 à 50 minutes).

L'écart ainsi trouvé entre les chaleurs latentes de fusion et de solidification est de $9^{Cal},26$. Cette différence, considérable pour un acide très pur, présentant au moment de sa solidification un aspect nettement cristallisé, s'accroît lorsque des substances étrangères souillent l'acide. Dans ce cas, il ne cristallise plus sous forme de belles aiguilles translucides, mais sous forme de petits cristaux opaques à l'aspect porcelané. On constate, de plus, une augmentation de l'intervalle de température qui précède et suit le point réel de solidification et pendant lequel se produisent des modifications progressives dans son état physique.

L'acide laurique, et en général les acides gras que nous avons étudiés, même purifiés avec le plus grand soin et conservés solides pendant un temps plus ou moins long, suivant leur température de fusion, présentent les caractères des corps solides étudiés par Tammann et ses élèves. Ceux-ci semblent formés, en proportions variables, du solide nettement cristallisé, dont les propriétés physiques varient brusquement au point de fusion, et du *solide amorphe*, dont les propriétés physiques varient d'une façon continue depuis l'état liquide jusqu'à l'état parfaitement solide.

Ce qui précède explique également un autre fait considéré souvent comme exceptionnel, mais qui cependant nous paraît présenter un caractère fort général. Pour les acides gras, et pour bien d'autres substances encore, la chaleur spécifique à l'état solide devient, aux environs du point de fusion, supérieure à la chaleur spécifique du même corps pris à l'état liquide. Cet écart s'accentue lorsqu'on effectue les mesures sur un corps récemment solidifié, ayant conservé une partie de sa chaleur latente de fusion.

---

[1] STOHMANN et WILSING, *J. f. prakt. Chem.*, 2e série, t. XXXII, p. 80.

C'est que la chaleur spécifique d'un tel solide est, pour la partie *amorphe*, de l'ordre de la chaleur spécifique du corps liquide et que, d'autre part, on fournit au corps, sous le nom de *chaleur spécifique*, une quantité indéterminée de chaleur latente de fusion.

CHIMIE MINÉRALE. — *Action du chlorure du thionyle sur les oxydes métalliques.* Note de MM. **G. Darzens** et **F. Bourion**, présentée par M. A. Haller.

Dans une série de Communications précédentes, l'un de nous a montré, soit en collaboration avec M. Matignon ([1]), soit seul ([2]), qu'on pouvait préparer commodément les chlorures anhydres, par action du mélange de chlore et de bichlorure de soufre, ou du seul protochlorure de soufre sur les oxydes métalliques chauffés à des températures convenables. L'un de nous a également montré ([3]) que le chlorure de thionyle permettait de préparer avec une grande facilité des dérivés chlorés en Chimie organique, à partir des alcools correspondants.

Il était naturel de voir comment se comporterait le chlorure de thionyle $SOCl^2$ vis-à-vis des chlorures métalliques.

Nous remarquerons toutefois que l'intérêt de ces recherches se trouve limité principalement aux températures inférieures à 440°, car au-dessus de cette température, le chlorure de thionyle éprouve une décomposition totale ([4]) correspondant à l'équation

$$4SOCl^2 = 2SO^2 + 3Cl^2 + S^2Cl^2.$$

Nous avons d'ailleurs constaté, que dans les conditions où l'on fait l'attaque des oxydes par le chlorure de thionyle, cette décomposition n'est pas totale, et que, au-dessous de 440°, elle n'est pas appréciable : dans ce dernier cas, le chlorure de thionyle intervient donc seul dans les réactions.

Pour ces recherches, nous avons utilisé l'appareil qui a été décrit dans l'étude de l'action chlorurante du protochlorure de soufre : ce dernier réactif est remplacé par le chlorure de thionyle dans le ballon à distiller.

([1]) C. Matignon et F. Bourion, *Comptes rendus*, t. 138, 1905, p. 631 et 760.

([2]) F. Bourion, *Comptes rendus*, t. 145, 1907, p. 62, et t. 148, 1909, p. 170; *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8e série, t. XX, p. 547, et t. XXI, 1910, p. 49.

([3]) G. Darzens, *Comptes rendus*, t. 152, 1911, p. 1314.

([4]) Heumann et Köchlin, *Ber. chem. Gesell.*, t. XVI, 1883, p. 1625.

Avec les oxydes susceptibles de donner des produits volatils, l'étude a porté sur les acides vanadique, tungstique et titanique, et les oxydes de thorium, de zirconium et de chrome; sur l'oxyde de lanthane, la samarine et la gadoline, mise à notre disposition par M. G. Urbain, pour les oxydes dont les chlorures sont fixes.

Nous avons d'abord observé que, à des températures inférieures à 400°, le chlorure de thionyle se comporte très sensiblement comme le mélange de chlore et de bichlorure de soufre.

On sait que l'anhydride vanadique V^2O^5 est attaqué par le mélange de chlore et de bichlorure de soufre, au voisinage de la température ordinaire; nous avons constaté de même que, dès la température de 50°, cet acide est transformé lentement en oxychlorure $VOCl^3$, par le chlorure de thionyle; la vitesse d'attaque est accrue notablement quand on chauffe de 150° à 200°.

L'acide tungstique TuO^3 est déjà attaqué à 150° par le chlorure de thionyle, comme par le mélange de chlore et de bichlorure de soufre : la réaction s'accélère par élévation de la température; il y a production des deux oxychlorures $TuOCl^4$ et TuO^2Cl^2; à basse température, c'est le premier qui domine; à température élevée, c'est l'oxychlorure TuO^2Cl^2 qui est le plus abondant; en aucun cas, il n'a été possible de transformer les oxychlorures en chlorure $TuCl^6$, en les chauffant avec un excès de réactif chlorurant.

La thorine ThO^2 est attaquée au-dessus de 400°; en achevant la réaction au rouge, on obtient un chlorure $ThCl^4$ parfaitement pur et exempt d'oxychlorure (Cl pour 100 : observé 38,76; calculé 38,92).

De même le zircone ZrO^2 et l'oxyde chromique Cr^2O^3 sont attaqués au-dessous de 400°; on les transforme totalement en chlorures correspondants $ZrCl^4$ et $CrCl^3$, par élévation de température.

L'acide titanique TiO^2 donne naissance à un produit jaune solide, qui a les propriétés du chlorosulfure de titane $(TiCl^4)^2, SCl^4$ obtenu avec le mélange de chlorure et de bichlorure de soufre, et auquel il paraît être identique : nous en poursuivons l'étude.

Les trois oxydes de terres rares examinés, de lanthane, de samarium et de gadolinium, provenaient de la calcination de leurs oxalates. L'opération a été conduite comme avec le protochlorure de soufre; on n'a pas observé d'incandescence au début de l'attaque.

Les oxydes de lanthane La^2O^3, et de samarium Sm^2O^3, ont donné les chlorures correspondants très purs, $LaCl^3$ blanc et $SmCl^3$ jaune. (Lanthane, Cl pour 100 : observé 43,30; calculé 43,38. Samarium, Cl pour 100 : observé 41,35; calculé 41,46.)

Mais nous n'avons pas réussi, dans deux essais successifs, à obtenir le chlorure de gadolinium sans oxychlorure (Cl pour 100 : calculé pour $GdCl^3$, 40,37; observé 39,40, soit un déficit relatif de 2,4 pour 100).

En résumé, dans l'ensemble des cas étudiés, le chlorure de thionyle se comporte comme un agent chlorurant voisin du mélange de chlore et de bichlorure de soufre, tant par la nature des produits obtenus, que par les

vitesses de transformations et les températures auxquelles commencent les réactions.

On comprend aisément qu'il en soit ainsi, en comparant les équations thermiques de chloruration d'un oxyde MO correspondant à un élément M divalent, par le chlorure de thionyle, par le mélange de chlore et de bichlorure de soufre, et par le protochlorure de soufre :

(1) $4SOCl^2 + 4MO = 4MCl^2 + 4SO^2 + 4(q_{ch} - q_0) + 114^{cal}$,

(2) $S^2Cl^2 + 3Cl^2 + LMO = 4MCl^2 + 2SO^2 + 4(q_{ch} - q_0) + 122^{cal},4$,

(3) $4S^2Cl^2 + 4MO = 4MCl^2 + 2SO^2 + 6S + (q_{ch} - q_0) + 74^{cal},4$

(q_{ch} chaleur de formation du chlorure, q_0 celle de l'oxyde).

On voit ainsi que les dégagements de chaleur qui accompagnent les réactions (1) et (2) sont voisines, mais diffèrent sensiblement de celui de la réaction (3) relative au protochlorure de soufre.

Toutefois, l'intérêt du chlorure de thionyle comme agent chlorurant est manifestement inférieur à celui qu'offrent soit le mélange de chlore et de bichlorure de soufre, soit le seul protochlorure de soufre, car :

1° Au-dessus de 440°, le chlorure de thionyle se décompose ; parmi les produits de décomposition apparaissent le chlore et le chlorure de soufre ;

2° Le chlorure de thionyle est plus difficile à préparer que le chlorure de soufre ;

3° Pour les opérations analytiques, il est nécessaire de débarrasser rigoureusement le chlorure de thionyle des produits phosphorés ayant servi à le préparer, parce que ceux-ci, en se décomposant par l'eau, donnent de l'acide phosphorique qui se comporte comme une matière fixe.

CHIMIE. — *Sur l'extration des gaz du cuivre par réaction chimique et sur le dosage de l'oxygène.* Note (1) de M. **Marcel Guichard**, transmise par M. H. Le Chatelier.

L'élimination des gaz du cuivre par la chaleur seule, dans le vide, ne peut donner, comme je l'ai montré (2), qu'une idée très imparfaite de la teneur du métal en gaz. J'ai cherché à faire, dans un appareil entièrement clos, des réactions chimiques dans lesquelles, le cuivre, se transformant en une

(1) Présentée dans la séance du 17 juillet 1911.

(2) *Comptes rendus*, t. 153, 10 juillet 1911, p. 104.

combinaison pourrait alors plus complètement se séparer des gaz dissous.

Un essai préliminaire a montré que l'iode ne donne, par plusieurs sublimations, qu'une quantité de gaz de $0^{cm^3},45$ pour 100^g.

On a alors disposé un appareil entièrement en verre soudé, comprenant une trompe, une jauge, un tube desséchant, un tube à ampoules; une des ampoules contient 9^g de fil de cuivre de $\frac{3}{10}$ de millimètre; une autre ampoule renferme 30^g d'iode pur et sec. Le vide étant obtenu à $0^{mm},03$, on chauffe le cuivre, puis on sublime lentement l'iode, de façon qu'il vienne se combiner au métal, et le transformer en iodure cuivreux sublimable.

L'ioduration terminée, on constate qu'il s'est dégagé 22^{cm^3} de gaz pour 100^g de métal, soit deux fois le volume du cuivre. Ce cuivre n'avait pas été maintenu plusieurs heures dans le vide, avant l'ioduration. Le gaz recueilli représente donc la totalité de ce qui était dissous dans le métal, moins ce qui a pu être retenu par l'iodure cuivreux formé.

Cet échantillon de cuivre, employé à doser l'oxygène, par absorption sous forme d'iodure cuivreux, aurait donné une erreur de 0,002 en volume.

D'autres essais d'extraction des gaz du cuivre sont basés sur l'oxydation du métal.

Un appareil complètement en verre comprend une trompe, une jauge, un manomètre, un tube desséchant, un tube contenant le cuivre, un autre renfermant du chlorate de potasse pur.

On commence par faire le vide dans tout l'appareil; on chauffe alors pendant un certain temps le cuivre à 600°, pour extraire une portion des gaz qu'il renferme. On le laisse refroidir. On chauffe le chlorate de potasse, de façon à le fondre, puis à le décomposer en partie, sous basse pression. Cette opération a pour but d'éliminer les gaz dissous dans ce chlorate. On refait ensuite le vide, puis on dégage, de nouveau, du chlorate une certaine quantité d'oxygène, produisant dans l'appareil une pression qu'on détermine. On chauffe alors le cuivre qui absorbe l'oxygène; la pression baisse, passe par un minimum qui correspond à l'absorption de tout l'oxygène, puis cette pression croît très lentement par suite du dégagement des gaz provenant de la portion non oxydée du cuivre. On laisse refroidir le métal et l'on détermine à la jauge la pression du gaz résiduel inabsorbable. On mesure le volume de tout l'appareil pour calculer le volume de ce gaz résiduel.

Voici les résultats de trois expériences :

I. Cuivre (*c*) électrolytique en tournure; poids $9^g,01$, chauffé à 600°, durant 4^h40^m, dans le vide, il donne alors $0^{cm^3},06$ de gaz par heure. On dégage 89^{cm^3} d'oxygène en suivant les indications données ci-dessus. Le cuivre chauffé ensuite 5 heures à 450° donne de l'oxyde cuivreux et la pression minima indique un volume de gaz résiduels de $0^{cm^3},6$. En 5 heures, le cuivre chauffé seul aurait dégagé au plus $0^{cm^3},3$; la portion

oxydée de métal, soit $1^{g},02$, a donc dégagé, en outre, $0^{cm^3},3$ de gaz. L'oxydation de 100^{g} de ce cuivre dégagerait par suite 30^{cm^3} de gaz, tandis que la chaleur seule dégagerait de ce même poids au plus $0^{cm^3},6$ de gaz par heure.

L'absorption de l'oxygène s'est faite ici avec une erreur de 0,006 en volume.

Le volume de 30^{cm^3} de gaz dégagés du cuivre par oxydation est à rapprocher du volume de 22^{cm^3} tiré par ioduration d'un autre échantillon.

Ces deux métaux n'avaient pas été, au préalable, maintenus très longtemps dans le vide, à température élevée. Il en est autrement dans les exemples suivants :

II. Fil de cuivre (α) électrolytique de $\frac{1}{10}$ de millimètre; poids 16^{g}, chauffé à 600°, durant 14 heures, il ne donne plus ensuite que $0^{cm^3},009$ de gaz pour 100^{g}, par heure. On dégage 348^{cm^3} d'oxygène du chlorate. Après 3 heures, le métal, porté à 550°, laisse $0^{cm^3},14$ inabsorbables. En 3 heures, le cuivre chauffé seul aurait donné au plus $0^{cm^3},027$ de gaz; la partie oxydée du cuivre a donc fourni $0^{cm^3},12$, ou 3^{cm^3} pour 100^{g}.

Ce métal avait donc été, grâce à sa grande surface et à la durée de la chauffe préalable, dans le vide, plus efficacement privé de gaz que les précédents. L'absorption de l'oxygène s'est faite ici avec une erreur de 0,0004 en volume.

III. Toile de cuivre en fil de $\frac{3}{10}$ de millimètre; poids 20^{g}. Elle fut chauffée à 600° pendant 184 heures, sous très basse pression, et donna alors à 600°, par heure, une moyenne de $0^{cm^3},001$ de gaz. On dégage du chlorate $224^{cm^3},3$ d'oxygène. Après 3 heures, le cuivre porté à 500° laisse $0^{cm^3},079$ inabsorbables. En 3 heures, le métal chauffé seul aurait dégagé au plus, pour 100^{g}, $0^{cm^3},015$. La portion oxydée du cuivre a donc fourni, pour 100^{g}, $0^{cm^3},38$ de gaz. L'absorption de l'oxygène s'est faite ici avec une erreur de 0,0003 en volume.

Dans ces expériences d'absorption de l'oxygène, l'erreur due aux gaz du verre chauffé est rendue négligeable du fait que le cuivre et le tube qui le renferme ont été chauffés dans le vide durant plusieurs heures avant l'expérience (1).

D'autre part, j'ai admis qu'en prenant les précautions indiquées, l'oxygène du chlorate est pur. La démonstration de cette pureté exige des expériences délicates. Les derniers résultats donnés ci-dessus montrent que les impuretés de cet oxygène ne peuvent être qu'en proportion extrêmement faible.

Mes expériences établissent donc que le cuivre industriel peut contenir

---

(1) *Bull. Soc. chim.*, 4e série, t. IX, 1911, p. 438.

des gaz dissous, en quantités susceptibles de fausser de plusieurs millièmes les dosages d'oxygène faits avec ce métal.

On peut améliorer les résultats en prenant un métal à grande surface qu'on chauffe au préalable dans le vide à 600°, pendant très longtemps. Je donne la préférence au fil de cuivre de $\frac{1}{10}$ de millimètre au plus, dont la surface est facile à nettoyer à l'émeri.

Dans ces conditions, on peut espérer abaisser l'erreur, dans les dosages de l'oxygène, à quelques dix-millièmes.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation catalytique de quelques cétohydrofuranes substitués*. Note de M. **Georges Dupont**, présentée par M. A. Haller.

I. Dans une Note récente [1] j'ai indiqué la production du *tétraméthyl-cétohydrofurane* par l'isomérisation catalytique de la pinacone acétylénique à l'aide d'une solution étendue de sulfate mercurique. J'ai essayé d'étendre, aux autres γ-glycols acétyléniques, ce procédé d'isomérisation d'après l'équation générale suivante :

$$\begin{matrix}R \\ R'\end{matrix}\!>\!COH - C \equiv C - COH\!<\!\begin{matrix}R \\ R'\end{matrix} = \begin{matrix} & \beta\ CO - CH^2\ \beta' & \\ \alpha\ \begin{matrix}R \\ R'\end{matrix}\!>\!C & & C\!<\!\begin{matrix}R \\ R'\end{matrix}\ \alpha' \\ & \diagdown\ O\ \diagup & \end{matrix}$$

Il résulte des essais résumés dans cette Note que la réaction, très rapide et quantitative lorsque R, R' sont des radicaux saturés gras peu élevés, devient lente et se complique de réactions secondaires pour des radicaux plus élevés, non saturés ou aromatiques; en outre elle semble plus aisée pour les glycols tertiaires que pour les secondaires. J'ai pu préparer par cette méthode les dérivés suivants :

1° *Diméthyl-αα'-cétohydrofurane*. — Ce corps se produit, avec un bon rendement, par isomérisation du *diéthanol-acétylène*. C'est un liquide très fluide, assez soluble dans l'eau, à odeur forte. Il bout à 143°; $n_D = 1,4267$; $D_{15} = 0,9894$; $R_M = 29,557$ (calculé 29,486).

Ce corps réduit la liqueur de Fehling, ce que ne font pas les autres

(1) *Comptes rendus*, t. **152**, 1911, p. 1486.

dérivés que j'ai pu préparer; il donne une *semicarbazone* fondant à 168°-170°.

2° Le *diméthyl-αα'-diéthyl-αα'-cétohydrofurane* s'obtient, avec un rendement sensiblement quantitatif, à partir du *di-méthyléthylcétone-acétylène*. C'est un liquide fluide, incolore, à odeur forte, bouillant à 192°; $n_D = 1,4368$; $D_{15} = 0,9317$; $R_M = 47,782$ (calculé 47,898). Il donne une *semicarbazone* fondant à 136°-138°.

3° Le *tétraéthyl-αα'-cétohydrofurane* se produit, déjà moins rapidement que les précédents, par isomérisation du *di-propione-acétylène*. C'est un liquide fluide, incolore, bouillant à 110° sous 18^{mm}; $n_D = 1,4486$; $D_{24} = 0,9275$; $R_M = 57,230$ (calculé 57,104).

4° Le *di-pentaméthylène-αα'-cétohydrofurane* :

```
                     CO — CH²
      CH²    CH² |        |   CH²    CH²
  CH² <            > C    C <            > CH²
      CH²    CH²      \ O /   CH²    CH²
```

ne se forme plus que très lentement par isomérisation du *di-cyclohexanone-acétylène*. C'est un liquide fluide incolore, bouillant à 152°-154° sous 18^{mm}; $n_D = 1,4904$; $D_{24°} = 1,0268$; $R_M = 62,540$ (calculé 62,106). Il donne une *semicarbazone* fusible à 216°.

5° Le *di-isobutyl-αα'-cétohydrofurane* s'obtient, toujours souillé d'une petite quantité de produits secondaires, par isomérisation du *di-isovaléral-acétylène*. C'est un liquide jaunâtre bouillant à 112°-114° sous 15^{mm}; $n_D = 1,4385$; $D_{24} = 0,9066$; $R_M = 57,387$ (calculé 57,104).

II. *Mécanisme de l'isomérisation*. — Il semble logique d'admettre que cette isomérisation se fait en deux phases : 1° hydratation de la triple liaison suivant la réaction de Kutscherow; 2° déshydratation, qu'on sait très aisée, du γ-glycol ainsi formé.

Cette hypothèse semble en contradiction avec le fait suivant : dans la plupart des cas et dans certaines conditions, la réaction est accompagnée d'une précipitation abondante de paillettes cristallines jaunes. J'ai étudié ce précipité dans le cas du *diméthylcétohydrofurane* et j'ai été amené à lui attribuer la formule $(SO^4Hg^2O)^6C^6H^6$. Ce corps est celui qu'on pour-

rait s'attendre à obtenir normalement par l'action du réactif de Denigès (solution sulfurique de sulfate mercurique) sur les deux fonctions alcooliques du glycol acétylénique.

Le réactif de Denigès m'a en effet donné le même précipité, mais à l'état pulvérulent. J'ai pu également, à partir de la pinacone ordinaire, obtenir le précipité répondant à la formule $(SO^4Hg^2O)^6C^6H^{10}$.

On est donc amené à penser que, dans la réaction d'isomérisation que nous étudions, les fonctions alcooliques entrent tout d'abord en jeu. Cette combinaison doit jouer un rôle dans l'hydratation de la triple liaison, car cette hydratation est beaucoup plus rapide que dans le cas général.

III. Dans le courant de cette étude, j'ai été amené à préparer, par la méthode de Jotsitch, un certain nombre de γ-glycols acétyléniques nouveaux dont voici les constantes physiques :

1° Le *di-acroléine-acétylène :*

$$CH^2{=}CH-CHOH-C{\equiv}C-CHOH-CH{=}CH^2,$$

liquide jaune, très visqueux, assez instable, bout à 146° sous 15^{mm}. Il fixe aisément 4^{at} de brome. $D_{24}=1,0341$; $n_D=1,5040$; $R_M=39,515$ (calc. 39,30).

2° Le *di-crotonal-acétylène :*

$$CH^3-CH{=}CH-CHOH-C{\equiv}C-CHOH-CH{=}CH-CH^3,$$

fond à 90°-92° et donne un *tétrabromure* fondant à 137°.

3° Le *di-isovaléral-acétylène :*

$$(CH^3)^2{=}CH-CH^2-CHOH-C{\equiv}C-CHOH-CH^2-CH{=}(CH^3)^2,$$

est un liquide jaune, très visqueux, bouillant à 158°-160° sous 15^{mm}; $n_D=1,4614$; $D_{24}=0,92475$; $R_M=58,797$ (calc. 58,495).

4° Le *di-butyrone-acétylène :*

$$(C^3H^7)^2{=}COH-C{\equiv}C-COH{=}(C^3H^7)^2,$$

cristallisant en très belles paillettes nacrées, fond à 120°.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nitration des ortho-, méta- et para-nitrobenzoyl-p-anisidines.* Note de M. **Frédéric Reverdin**, présentée par M. A. Haller.

On sait que, lorsqu'on nitre les dérivés benzoylés de l'aminophénol ou de la *p*-anisidine, il entre souvent un groupe *nitro* dans le résidu *benzoyle*. On pouvait donc se demander si un groupe *nitro* préexistant dans le résidu du *benzoyle* faciliterait en particulier la formation des dérivés les plus nitrés et si la position de ce groupe aurait une influence sur la nature des dérivés formés.

Les trois nitrobenzoyl-*p*-anisidines ont été préparés dans ce but, en faisant, pour l'ortho- et la méta-, réagir les chlorures correspondants sur la solution alcoolique de *p*-anisidine en présence d'acétate de soude et pour la para- en mélangeant simplement les solutions dans l'éther du chlorure et de la *p*-anisidine : le chlorure de *p*-nitrobenzoyle se transformant en effet trop facilement en éther de l'acide *p*-nitrobenzoïque sous l'influence de l'alcool. Les trois composés en question cristallisent en aiguilles jaunes et plus ou moins verdâtres ; le dérivé ortho- fond à 170°, le *méta* à 174°,5 et le *para* à 197°.

La nitration, faite avec les acides nitriques de D = 1,52 et 1,4 seuls ou en présence d'acide acétique, a donné lieu, suivant les conditions, à la formation de dérivés *mononitrés* dans le noyau (orange), *dinitrés* (jaune citron à jaune pâle) et *trinitrés* (blancs). La constitution de ces divers produits a été établi par l'examen des substances qui résultent de leur saponification.

Les trois combinaisons isomères ont fourni des produits semblables quant à la position des groupes *nitro* du noyau, produits qui sont des dérivés de la *mononitro*-3, de la *dinitro*-2.3 et de la *trinitro*-2.3.6-*p-anisidine:*

OCH^3	OCH^3	OCH^3
	NO^2 (2)	NO^2 (6), NO^2 (2)
NO^2 (3)	NO^2 (3)	NO^2 (3)
NH^2	NH^2	NH^2

Si l'on compare ces essais avec ceux qui ont été faits précédemment, dans les mêmes conditions, avec la benzoyl-*p*-anisidine, on constate que, dans la nitration des nitrobenzoyl-*p*-anisidines avec l'acide nitrique de D = 1,52, on obtient directement, en quantités plus ou moins grandes,

les dérivées *trinitrées* dans ce noyau ; la benzoyl-*p*-anisidine traitée de même n'en fournit qu'une très petite quantité et l'on est obligé d'opérer la nitration en deux phases pour arriver à un résultat analogue. Le groupe « nitro » du résidu « benzoyle » paraît donc favoriser la formation des dérivés les plus nitrés, mais sa présence est sans influence sur la nature des produits formés, quant à la position des groupes « nitro » introduits dans le noyau.

La saponification des dérivées obtenus présente, en revanche, des différences notables. Tandis que tous les dérivés de l'*o*-nitrobenzoyl-*p*-anisidine ainsi que les dérivés trinitrés dans le noyau, des trois isomères, sont facilement saponifiables par le procédé habituel, qui consiste à chauffer leur solution dans l'acide sulfurique concentré, pendant 1 heure au bain-marie, les dérivées mono- et dinitrés dans le noyau des *m*- et *p*-nitrobenzoyl-*p*-anisidines sont difficilement saponifiables. On est obligé, pour les saponifier, d'ajouter goutte à goutte de l'eau à leur solution sulfurique, ou sulfurique et acétique, et de chauffer au bain-marie jusqu'à 8 à 12 heures.

La position du groupe « nitro » dans le résidu « benzoyle » paraît donc avoir une influence sur la stabilité de ces composés envers l'acide sulfurique concentré.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les sulfo-éthers-sels ou éthers thioniques* R.CS.OR'. Note de M. **Marcel Delépine**, présentée par M. A. Haller.

A propos des composés organiques sulfurés spontanément oxydables avec phosphorescence, j'ai signalé la préparation de l'éthane-thionate de méthyle $CH^3.CS.OCH^3$, à partir de l'iodure de méthyle-magnésium et du chlorosulfocarbonate de méthyle [1]. Il était tout indiqué de généraliser cette nouvelle application des organomagnésiens mixtes de M. Grignard et de vérifier si les homologues dudit éther-sel sulfuré posséderaient aussi son oxyluminescence [2].

Ces recherches ont offert quelques difficultés, non seulement à cause des désagréments de la préparation initiale et de la manipulation du chlorosulfure de carbone,

(1) M. Delépine, *Comptes rendus*, t. 150, 1910, p. 1607.

(2) Afin de laisser au mot *phosphorescence* son sens très général, je propose le mot *oxyluminescence* pour désigner l'oxydabilité spontanée, lente, avec émission de lumière.

ainsi que des éthers chlorosulfocarboniques, mais encore parce que les produits à obtenir ne peuvent être séparés que par distillation fractionnée et qu'on est exposé à les voir souillés, suivant les cas, soit de l'éther chlorosulfocarbonique employé, soit de l'éther halogéné du magnésien, si c'est un iodure, soit enfin du carbure R—R qui se forme toujours dans la préparation des magnésiens. En effet, on ne peut songer ici à isoler les acides R.CS.OH pour les purifier isolément et les éthérifier ensuite, car la saponification des éthers thioniques entraîne leur dédoublement plus avancé en acides R.CO.OH et H^2S.

Pour préparer ces éthers, on refroidit le magnésien dans un mélange de glace et de sel et l'on y fait tomber peu à peu l'éther chlorosulfocarbonique dilué de son volume d'oxyde d'éthyle, en agitant après chaque addition. La réaction n'est pas extrêmement vive et n'est que rarement accompagnée de la formation de produits secondaires sulfurés bouillant plus haut que l'éther attendu; on n'est donc pas obligé, comme je le croyais au début, pour éviter l'action du magnésien sur l'éther thionique, de verser le magnésien dans l'éther chforosulfocarbonique. On laisse ensuite réchauffer quelque temps à la température ambiante, puis on décompose par l'eau, les acides, etc. La solution éthérée, séchée, est alors fractionnée très soigneusement pour les premiers termes et, au besoin, dans un courant lent de gaz carbonique pour amoindrir l'autoxydation. Les rendements, médiocres dans tous les cas, paraissent les plus faibles pour les éthers de poids moléculaires les plus faibles; par exemple : avec 23g de $Cl.CS.OCH^3$ on n'a guère que 5g de produit passant à 85°-90° quand on fait la réaction avec $MgICH^3$, tandis qu'on en a une douzaine avec $MgBrC^6H^5$.

Je croyais avoir préparé le premier ce genre d'éthers; en réalité, j'ai été devancé par M. Motooki Matsui [1], qui, utilisant une tout autre méthode (action de l'hydrogène sulfuré sur les iminoéthers), vient de préparer $CH^3CS.OC^2H^5$, $C^2H^5.CS.OC^2H^5$ et $C^6H^5.CS.OC^2H^5$. Mais cette circonstance n'a en rien diminué l'intérêt du but poursuivi; au contraire, cela m'a permis de préparer le tout premier terme $CH^3.CS.OCH^3$ de deux façons différentes et de me procurer les deux suivants, plus difficiles à obtenir par mon procédé.

On a donc deux réactions de formation des éthers thioniques:

$$R.C(NH)OR' + H^2S = R.CS.OR' + NH^3,$$

$$Cl.CS.OR' + XMgR = R.CS.OR' + MgXCl.$$

Voici les propriétés principales des composés que j'ai préparés; le signe (M) indique les quelques données de M. Matsui :

---

(1) Motooki Matsui, *Memoirs of the College of Science and Engineering Kyoto Imperial University*; t. I, 1908, p. 285.

Formule.	Procédé de préparation.	Ébullition.	D_{4}^{0}.	Oxyluminescence.
$CH^3.CS.OCH^3$	Magnésien.	87°-89°	1,0075	Très forte.
	Iminoéther.	86-88	1,0062	Très forte.
$CH^3.CS.OC^2H^5$	Iminoéther.	109-110	0,9816	Très forte.
		105-110 (M)	»	»
$C^2H^5.CS.OC^2H^5$	Iminoéther.	130-132	0,9639	Très forte.
		128-130 (M)	»	»
$C^4H^9{}_{(i)}.CS.OCH^3$	Magnésien.	145-148	0,9577	Forte
$C^4H^9{}_{(i)}.CS.OC^2H^5$	»	160-165	0,9549	Assez forte.
$C^5H^{11}{}_{(i)}.CS.OCH^3$	»	160-170 (?)	»	Nulle.
$C^6H^5.CS.OCH^3$	»	110-112 (10^{mm})	»	Très nette.
$C^6H^{11}.CS.OCH^3$	»	90-100 (12^{mm})	»	Nulle.
$C^8H^{17}.CS.OCH^3$	»	115-120 (12^{mm})	»	Nulle.

Les densités des quatre derniers composés n'ont pas été indiquées parce qu'ils contenaient : le dernier, un peu d'iodure d'octyle; les trois autres respectivement, du diisoamyle (ébull. 160°), du diphényle (ébull. 254°) et du dicyclohexyle (ébull. 235°) qui n'auraient pu être séparés qu'en opérant sur des doses considérables de matière.

Tous ces éthers sont des liquides jaune pâle, insolubles dans l'eau, miscibles aux solvants organiques usuels; doués d'une odeur désagréable qui, pour les premiers termes, est presque totalement masquée par une odeur forte, ozonée et piquante; les termes supérieurs laissent percer assez nettement une odeur rappelant celle de l'éther-sel non sulfuré correspondant.

On obtient d'ailleurs franchement cette odeur en les agitant avec du nitrate d'argent qui les désulfure, ainsi que l'a indiqué M. Matsui; le nitrate mercureux a la même propriété; le chlorure et le nitrate mercurique précipitent en blanc; les sels de plomb, de cuivre, de cadmium, de manganèse, de nickel, de zinc, ne réagissent pas seuls, mais donnent les sulfures correspondants si l'on ajoute de l'ammoniaque.

Les alcalis donnent, après saponification, un sel de l'acide non oxygéné et un sulfure; l'ammoniaque alcoolique, par contre, respecte la structure primitive et fournit une thioamide. Ces réactions signalées par M. Matsui s'expriment simplement :

$$R.CS.OR' + 3KOH = R.COOK + K^2S + H^2O,$$
$$R.CS.OR' + NH^3 = R.CS.NH^2 + R'OH.$$

J'ai constaté que les amines primaires et secondaires réagissent aussi

pour donner des monoalcoyl- et dialcoylthioamides; j'ai ainsi préparé les premiers termes $CH^3.CS.NHCH^3$ et $CH^3.CS.N(CH^3)^2$; ce sont des substances cristallisées non oxyluminescentes, qui se combinent très aisément aux iodures alcooliques avec production de substances cristallisées.

Du nombre assez considérable des éthers thioniques signalés plus haut on peut tirer ces conclusions :

Ils bouillent environ 30° plus haut que les éthers-sels non sulfurés, ils sont plus denses (ils sont aussi plus réfringents). L'oxyluminescence se manifeste pour les éthers méthylique et éthylique jusqu'aux acides en C^5 de la série grasse; elle existe aussi pour le sulfobenzoate de méthyle, mais les termes plus riches en carbone dans la série grasse ou en hydrogène dans la série hydroaromatique ne la présentent plus. Ajoutons que ceux qui luisent dans l'obscurité fument à l'air.

CATALYSE. — *Action des acides sur l'oxydation catalytique des phénols par les sels ferriques.* Note de MM. **H. Colin** et **A. Sénéchal**, présentée par M. L. Maquenne.

Dans une Communication précédente (¹) nous avons attribué à la formation de sels complexes dépourvus de propriétés oxydantes, l'action retardatrice exercée par les acides forts ou faibles sur le système peroxydasique : sel ferrique + eau oxygénée.

On sait que les acides faibles possèdent une tendance très prononcée à former des sels complexes avec les métaux du groupe du fer. Il faut donc s'attendre à observer que les acides faibles agissent sur le système peroxydasique plus énergiquement qu'un acide fort tel que HCl et SO^4H^2; et l'action des différents acides doit être en rapport avec la stabilité des sels complexes qu'ils sont capables de former.

Nous avons opéré sur l'hydroquinone; les vitesses d'oxydation étaient évaluées, comme précédemment, au colorimètre. Les solutions sur lesquelles on faisait agir les acides à diverses concentrations contenaient, par litre, $0^{mol-g},5$ d'hydroquinone, $0^{mol-g},85$ de H^2O^2 pure, $0^{mol-g},0001$ de $FeCl^3$. Les résultats sont exprimés dans le Tableau suivant :

(¹) H. Colin et A. Sénéchal, *Comptes rendus*, 3 juillet 1911.

Concentrations.	Acide acétique.	Acide lactique.	Acide malique.	Acide tartique.	Acide citrique.	Acide oxalique.
0,04 N	»	$1^m.5^s$	$1^m.45^s$	$3^m.50^s$	20^m	$> 1^h$
0,2	»	2.5	8.10	10.20	$> 1^h$	> 1
0,4	0^m31^s	5	12	17.30	$> 1^h$	> 1

L'acide sulfurique, à la concentration 0,04 N, détermine un retard représenté par 1^m9^s; on voit donc que l'action des acides faibles est généralement plus énergique que celle de SO^4H^2.

La formation de sels complexes peut être mise en évidence par la disparition de certains caractères analytiques du fer. En présence d'acide sulfurique et d'acide acétique à la concentration 0,04 N, les sels ferriques donnent, avec le sulfocyanure de potassium, une coloration rouge sang ; avec les acides lactique, malique, tartrique, citrique, on a une coloration jaune ; avec l'acide oxalique, la coloration verdâtre du ferri-oxalate n'est pas altérée.

Dans les mêmes conditions, le ferrocyanure de potassium donne, en présence de tous ces acides, sauf l'acide oxalique, une coloration bleue.

On voit que, parmi les acides faibles, ceux qui exercent sur l'oxydation l'action la plus énergique sont précisément ceux qui forment avec le fer les sels complexes les plus stables.

D'autre part, lorsqu'on fait croître la concentration, les différences observées entre les divers acides faibles s'atténuent et les propriétés peroxydasiques du fer s'effacent, l'accroissement de la concentration en acide favorisant la stabilité des sels complexes en s'opposant à leur dissociation.

Nous pensons toutefois que, dans les conditions où nous nous sommes placés, la formation de sels complexes n'est pas le seul phénomène qui influe sur l'activité peroxydasique du fer. En effet, bien que le fer soit également dissimulé à l'action du sulfocyanure par certains des acides expérimentés, les vitesses d'oxydation, en présence de ces acides, sont néanmoins très différentes. D'ailleurs, plusieurs composés organiques qui forment avec le fer des combinaisons complexes : les sucres, la glycérine, l'acétylacétone, ne ralentissent que faiblement la vitesse d'oxydation de l'hydroquinone.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'α-méthyllaurénone. Nouvelle cétone dérivée du camphre.* Note de M. **R. Locquin**, transmise par M. Ad. von Baeyer.

MM. von Baeyer et Villiger [1] ont constaté que, dans l'action du réactif de Caro (persulfate de potassium en milieu sulfurique) sur le camphre, il se formait, à côté de l'α-campholide $C^{10}H^{16}O^2$ de M. A. Haller [2], un autre composé lactonique en $C^{10}H^{16}O^4$, fondant de 189° à 191° et provenant d'une oxydation plus profonde du camphre.

Sur les conseils et sous la bienveillante direction de M. von Baeyer, j'ai essayé d'établir la constitution de ce composé lactonique fondant à 189°-191°, et c'est au cours de cette recherche qu'a été découverte la cétone qui fait l'objet de la présente Note.

Lorsqu'on chauffe en tube scellé, pendant 6 heures, le composé lactonique en $C^{10}H^{16}O^4$, avec 16 ou 20 fois son poids d'acide sulfurique à 20 pour 100 porté à la température de 160°-165°, ou mieux d'acide phosphorique à 20 pour 100 porté à la température de 190°-200°, on le transforme entièrement en acide carbonique et en une une huile mobile, presque incolore, à odeur camphrée, de poids spécifique $D_0^4 = 1,062$, bouillant à 82°-86° sous 10^{mm} et à 95°-96° sous 18^{mm}. Cette huile est optiquement inactive et possède la composition centésimale d'un corps en $C^9H^{14}O$. Elle fixe le brome à froid en solution chloroformique et réagit aisément sur la semicarbazide et l'hydroxylamine.

Avec la semicarbazide, elle fournit un produit solide fondant d'abord vers 166°, mais qui, par cristallisation fractionnée, se dédouble en deux *semicarbazones* : l'une est très peu soluble dans l'alcool absolu bouillant dont elle se dépose par refroidissement en paillettes fondant à 198°; l'autre, qui se dépose par évaporation des eaux mères, fond à 150° après cristallisation dans la benzine.

Avec l'hydroxylamine, même en excès, elle fournit une *oxime normale* $C^9H^{15}ON$, bouillant à 122°-128° sous 10^{mm}, laissant à la longue déposer quelques cristaux fondant à 95°-96°. Cette oxime se combine à l'isocyanate de phényle pour donner une *carbanilidoxime* fondant à 101°-102°, mais difficile à purifier à cause de sa grande solubilité dans tous les réactifs organiques.

Ces différentes constatations établissent nettement que l'huile en question est une cétone non saturée. D'autre part, sa composition centésimale ne peut correspondre qu'à celle d'un dérivé cyclique. Restait à déterminer

(1) *Berichte d. ch. G.*, t. XXXII, p. 3625.
(2) *Comptes rendus*, t. 122, p. 293-297.

la forme du noyau, la position de la liaison éthylénique, ainsi que la nature et la place des groupements substituants.

Toutes ces questions se sont trouvées élucidées par les résultats que fournit l'oxydation permanganique de la cétone étudiée.

En effet, lorsqu'on fait tomber, peu à peu, à froid et en agitant constamment, une solution aqueuse de permanganate de potassium à 4 pour 100 sur cette cétone, on peut extraire au moyen de l'éther (après acidification des eaux alcalines préalablement filtrées et concentrées à petit volume) un produit acide qui, éthérifié par le gaz chlorhydrique en milieu éthylique, fournit, comme produit principal, un éther cétonique bouillant à 105°-107° sous 12^{mm} et possédant la composition centésimale d'un corps $C^{10}H^{18}O^3$. La fonction cétonique de cet éther est mise en évidence par la formation d'une semicarbazone très soluble dans l'éther et fondant à 158°-159° sur le bain de mercure, après cristallisation dans l'alcool absolu. D'autre part, cet éther cétonique ne peut être autre chose que le *γ-céto-αββ-triméthylvalérate d'éthyle :*

$$\begin{array}{l} CH^3 - CO - C \;\text{——}\; CH - CO^2C^2H^5, \\ \qquad\qquad\quad \diagup \;\; \diagdown \qquad \diagdown \\ \qquad\quad\;\; CH^3 \quad CH^3 \quad CH^3 \end{array}$$

car l'acide huileux qu'il donne par saponification fournit intégralement, sous l'action de l'hypochlorite de soude, l'acide *triméthylsuccinique* bien connu :

$$\begin{array}{l} CO^2H - C \;\text{——}\; CH - CO^2H, \\ \qquad\quad \diagup \;\; \diagdown \qquad \diagdown \\ \qquad CH^3 \quad CH^3 \quad CH^3 \end{array}$$

et qui a été identifié : par son point de fusion (152°), son analyse, sa transformation par la chaleur en anhydride bouillant à 110° sous 10^{mm}, et enfin par le point de fusion (129°-130°) de l'acide phénylamidé correspondant.

Étant donné que l'oxydation de la cétone primitive conduit à l'acide γ-céto-αββ-triméthylvalérique, il est facile de remonter de la constitution de cet acide à celle de la cétone elle-même. Le schéma ci-dessous donne la seule représentation possible des faits signalés :

$$\begin{array}{lcl} \qquad\qquad\;\; \diagup CO \diagdown & & \qquad\qquad\;\; \diagup CO^2H^5 \\ CH^3 - CH \qquad CH & \rightarrow & CH^3 - CH \\ \qquad\quad\;\; | \qquad\quad \| & & \qquad\quad\;\; | \\ \begin{matrix} CH^3 \diagdown \\ CH^3 \diagup \end{matrix} C \;\text{——}\; C - CH^3 & & \begin{matrix} CH^3 \diagdown \\ CH^3 \diagup \end{matrix} C - CO - CH^3 \end{array}$$

Il en résulte que le cétone $C^9H^{14}O$ (qui dérive indirectement du camphre par l'intermédiaire de la lactone $C^{10}H^{16}O^4$ de MM. von Baeyer et Villiger) est la 2.3.3.4-*tétraméthylcyclopentène*-4.5-*one*-1 qui n'avait pas encore été décrite.

Hydrogénée au moyen du sodium au sein de l'alcool absolu, cette cétone fournit un alcool saturé en $C^9H^{18}O$, ce qui est d'accord avec les observations déjà faites sur la manière dont se comportent, dans ces conditions, les cétones non saturées possédant leur double liaison en $\alpha\beta$ par rapport au carbonyle.

Le 2.3.3.4-*tétraméthycyclopentanol*-1, résultant de ce traitement, purifié par l'intermédiaire de son phtalate acide, bout à 87° sous 10^{mm} et possède une odeur de menthe peu prononcée. Sa phényluréthane fond à 113°-114° après cristallisation dans la ligroïne; elle ne fixe pas trace de brome en solution chloroformique. Oxydé par l'acide chromique, il est transformé dans la cétone saturée $C^9H^{16}O$, qu'on peut aussi obtenir par l'hydrogénation directe de la cétone non saturée primitive au moyen de l'hydrogène en présence du palladium colloïdal.

La 2.3.3.4-*tétraméthylcyclopentanone* bout à 178°-180°, à la pression ordinaire; elle fournit deux semicarbazones : l'une, peu soluble dans l'alcool, fond à 232°; l'autre, plus soluble, fond à 182°, après cristallisation dans la benzine.

Si l'on se rappelle que Tiemann ([1]) a donné le nom de *laurénone* à une cétone possédant la formule

```
              CO
            /    \
         CH²      CH
          |       ||
CH³       |       ||
    \    C ——— C — CH³
CH³ /
```

on voit que la tétraméthylcyclopenténone $C^9H^{14}O$ dont nous avons parlé précédemment peut être désignée sous le nom d'α-*méthyllaurénone*.

Il convient cependant de remarquer que toutes les propriétés de la laurénone ne se retrouvent pas dans son homologue. Ainsi, tandis que, conformément à la plupart des cétones non saturées dont la double liaison est en α-β par rapport au CO, la laurénone, au contact d'un excès d'hydroxyl-

---

([1]) *Berichte d. ch. G.*, t. XXXIII, p. 2950.

amine, donne aisément une hydroxylaminoxime; l'α-méthyllaurénone, elle, semble ne pouvoir donner qu'une oxime normale.

Il est bien établi que, très souvent, l'accumulation de groupements CH^3, C^2H^5, etc., au voisinage d'un CO cétonique, empêche complètement de déceler la fonction cétonique par les réactifs ordinaires. On voit, par l'exemple qui précède, que l'introduction d'un seul groupement CH^3 au voisinage du carbonyle est susceptible de diminuer sensiblement l'aptitude réactionnelle du reste de la molécule elle-même.

BOTANIQUE. — *L'ovule et le sac embryonnaire des Platanées.* Note de M. **Th. Nicoloff**, transmise par M. Gaston Bonnier.

Les Platanes, dont l'origine et les affinités immédiates sont très obscures, ont été rangés par les auteurs dans différents ordres naturels. Les uns, vu le caractère général de leur inflorescence, les ont placés dans la série des Urticiflores; d'autres les envisagent comme devant faire partie du grand groupe des Rosiflores, dans le sens large du mot (y compris, entre autres, les Saxifragacées, les Hamamélidées, etc. (1). Des recherches morphologiques plus récentes, surtout celles de S. Schoenland (2), faisant connaître avec détail l'origine et la structure florales des Platanes, apportent des arguments importants en faveur de cette dernière opinion, et les rapprochent plus particulièrement des Rosacées proprement dites, et plus particulièrement du genre *Spiræa* (3). Cependant les données qu'énonce cet auteur relativement au développement et à la structure de l'ovule, sont, selon ses propres expressions, incomplètes et insuffisamment sûres, ce qui tient à la technique un peu ancienne qu'il employait. Comme, d'autre part, divers types de la série des Rosiflores ont été étudiés à ce point de vue, en assez grand nombre, pendant ces dernières années et que cette étude permet de comparer les Platanées à d'autres familles, l'examen de l'ovule des Platanes s'imposait. La comparaison entre la structure ovulaire des Platanes et des tribus prétendues voisines, concuremment avec les données morphologiques, pourrait peut-être jeter quelque lumière sur les parentés de la famille. Je

---

(1) Voir sous ce rapport : Brongniart, Baillon, Clarke, Engler, etc.

(2) S. Schoenland, *Ueber die Entwickelung der Blüten und Frucht bei den Platanen* (*Jahrbuch für System A. Engler*, 1883, t. IV).

(3) A cette opinion se range aussi Niedenzu. Voir *Engler's Natürl. Pflanzenfam.*, t. III, 2 *a*, p. 137-140).

vais résumer des recherches que j'ai faites sur ce sujet au Laboratoire de Botanique de la Sorbonne.

L'ovaire du *Platanus orientalis* contient, dans la généralité des cas, un ovule pendant, presque orthotrope, mais on trouve assez souvent dans un même ovaire, deux ovules dont les insertions sur les parois de l'ovaire sont parfois différentes; on les voit souvent attachés à ces parois à la même hauteur, comme ils peuvent aussi se poser l'un au-dessus de l'autre, se trouvant ainsi sur une ligne longitudinale de la paroi ovarienne. En suivant le développement, on constate que l'ovule apparaît comme un mamelon latéral sur la paroi de l'ovaire. A ce moment, il n'y a pas de cavité proprement dite à l'intérieur de l'ovaire, de sorte que le mamelon ovulaire touche presque aux tissus ovariens environnants. Les cellules du nucelle, rangées en séries suivant le grand axe de l'ovule, forment tout d'abord un tissu homogène, mais vers l'époque de la formation des téguments il s'y fait une différenciation : les cellules périphériques des rangées cellulaires sont plus petites et relativement aplaties, tandis que les cellules plus profondes acquièrent de plus grandes dimensions et grossissent leurs noyaux. On pourrait parler d'un archéspore pluricellulaire dont, comme on va le voir plus tard, il ne proviendra qu'un sac embryonnaire. Des deux téguments, l'interne est le plus épais et c'est seulement ce tégument qui forme le micropyle, multipliant beaucoup ses cellules sur son pourtour.

Au moment de la formation du sac embryonnaire et pendant son évolution, le tissu nucellaire présente une structure caractéristique assez semblable à celle de quelques Spirées, telle que nous les connaissons par les recherches de Webb [1] et de Péchoutre [2]. La partie du nucelle voisine du micropyle est formée surtout de cellules disposées en rangées radiales qui convergent vers le milieu de l'ovule. Dans la plupart des cas, une division abondante des cellules de ces rangées, non loin du micropyle, produit une stratification cellulaire qui rappelle beaucoup celle de la figure de l'article de Webb relative au *Spiræa japonica*. La description, pas plus que les figures que donne Shœmaker [3] pour les nucelles des *Hamamelis* et *Liqui-*

---

[1] I. Webb, *A morphological Study of te Flower and Embryo of Spiræa* (*The Botanical Gazette*, t. VI, 1902).

[2] Péchoutre, *Contribution à l'étude du développement de l'ovule de la graine des Rosacées* (*Ann. des Sc. naturelles*, t. XVI, 1902).

[3] Shœmaker, *On the development of Hamamelis virginiana* (*The Botanical Gazette*, t. IV, 1905).

dambar ne permettent à ce point de vue de rapprocher des Platanes les deux genres dont je viens de parler.

L'épiderme du nucelle se divise tangentiellement au moment de la formation du sac embryonnaire pour former une espèce de « calotte épidermique » au voisinage du micropyle; cette calotte, qui paraît ne pas exister chez les Hamamelidées, est d'une certaine importance à cause de sa remarquable constance chez les Rosacées qu'on a étudiées.

La partie chalaziale du nucelle qui est au-dessous du sac, présente des particularités qui se retrouvent dans les *Spiræa* et, aussi, à un moindre degré dans les *Hamamelis*. Les parois de ce tissu paraissent devenir un peu plus épaisses et se comportent autrement vis-à-vis des colorants que celles du tissu environnant. Assez souvent, les cellules de cette partie chalaziale grossissent et s'allongent quelque peu suivant l'axe de l'ovule; on voit leurs noyaux en voie de désagrégation.

Le sac embryonnaire (unique) se forme tardivement et se trouve situé assez profondément. On peut suivre de très bonne heure le développement de sa cellule primordiale. C'est une cellule médiane du nucelle; des parois tangentielles la rejettent vers l'intérieur et c'est seulement lorsqu'elle est séparée de l'épiderme par 6 à 7 cellules qu'elle effectue les dernières divisions pour former les quatre cellules dont la plus interne est la cellule-mère définitive du sac embryonnaire. Celle-ci évolue d'après la façon typique; son noyau se divise pour former les 2, 4, 8 noyaux. Les antipodes se conservent rarement et dans ce cas il peut même arriver qu'elles augmentent de volume. Le plus souvent, on les voit se comprimer de bonne heure et rester longtemps à l'état de vestiges au fond du sac embryonnaire. Notons que Shœmaker a constaté aussi une disparition hâtive des antipodes chez les *Hamamelis*. Les noyaux polaires sont les plus gros de tous les noyaux du sac embryonnaire, et ont des contours très bien délimités. On les observe très facilement, dans tous les sacs embryonnaires, à une plus ou moins grande distance l'un de l'autre, mais même lorsqu'ils paraissent unis en un seul noyau, les deux nucléoles attestent très longtemps l'origine double du noyau secondaire. Toutefois, les cas où l'on ne saisit plus de délimitation entre les deux noyaux polaires, collés et comprimés l'un sur l'autre, sont excessivement rares. Mes observations, d'ailleurs, se rapportent à des sacs non fécondés. Dans la grande majorité des cas, les deux noyaux polaires s'accolent l'un sur l'autre suivant le grand axe de l'ovule; il me semble qu'on en pourrait conclure que la distance à laquelle se fait sentir l'attraction des deux noyaux est relativement assez grande.

Il n'est pas exact que le sac embryonnaire se forme très rapidement, comme l'affirme Schœnland ([1]); au contraire, son évolution est relativement très lente. Sa formation commence assez longtemps après la pollinisation, et il n'est complètement formé et prêt à la fécondation que plus tard encore, c'est-à-dire environ trois semaines à un mois après cette époque. Nous rappelons, pour mémoire, que Shœmaker signale un retard de la fécondation sur la pollinisation, de 5 à 7 mois chez les *Hamamelis* et de 7 à 10 jours chez les *Liquidambar*.

Ces comparaisons font voir qu'il y a entre la structure de l'ovule des Platanées et celle de quelques représentants du grand groupe des Rosiflores, d'assez sensibles ressemblances. Elles montrent en outre que les Platanées présentent à cet égard des caractères communs avec les Rosacées et surtout avec certains représentants de la tribu des Spirées.

BOTANIQUE. — *Sur la formation des chloroleucites aux dépens des mitochondries.* Note de M. A. GUILLIERMOND, transmise par M. Gaston Bonnier.

Notre but aujourd'hui est de suivre dans le détail l'évolution des mitochondries dans le développement de la gemmule d'Orge, au cours de la germination.

Dès le début de la germination, on observe dans toutes les cellules des ébauches des feuilles (épiderme, parenchyme, cordons procambiaux) de nombreuses mitochondries. Ces éléments, qui revêtent la forme de chondriocontes, disparaissent très rapidement dans les premières phases de la germination, dès que les cellules ont acquis un certain degré de différenciation.

L'intérêt principal de notre étude porte sur les cellules du parenchyme, qui sont le siège de la formation des chloroleucites. Si l'on examine une coupe longitudinale de gemmule dans les premiers stades de son développement, en suivant les ébauches de feuilles (la préfeuille étant exceptée), de la base à l'extrémité, on observe dans les cellules du parenchyme une série de phénomènes du plus haut intérêt qui montrent toutes les formes de transition entre les chondriocontes et les chloroleucites.

A la base de chaque feuille, c'est-à-dire au voisinage de son point d'insertion sur la tigelle, on trouve un méristème constitué par des cellules, dont le noyau occupe le centre et dont le cytoplasme est rempli de petites vacuoles qui lui donnent un aspect alvéolaire, ce dernier renferme de nombreux chondriocontes, disséminés dans toute sa trame et de préférence au voisinage du noyau (*fig.* 1 et 2). Beaucoup de ces cellules sont en voie de partage et l'on constate que les chondriocontes participent à la division

([1]) *Loc. cit.*

cellulaire : ils se rangent autour du fuseau achromatique de mitoses et se répartissent ensuite entre les deux pôles de la cellule pendant l'anaphase, de manière à ce que chacune des cellules filles reçoivent un certain nombre d'entre eux (*fig.* 3, 4 et 7).

Dans la région moyenne de la feuille, les chondriocontes se localisent presque exclusivement sur le pourtour du noyau, en contact intime avec sa paroi. En même temps, ils subissent des modifications importantes : ils se transforment en bâtonnets courts et trapus (*fig.* 5 et 6), qui semblent plus nombreux que les chondriocontes primitifs et



Fig. 1 à 12. — Formation des chloroleucites aux dépens des mitochondries.

proviennent sans doute de leur segmentation, suivie du gonflement de tronçons qui en résultent. Au cours de ces phénomènes, le noyau est lui-même le siège de certaines transformations : il se gonfle et son nucléole, toujours unique au début, se divise de manière à fournir 2 ou 3 nucléoles.

A mesure que l'on remonte vers la région supérieure de la feuille, on observe un gonflement des bâtonnets mitochondriaux qui prennent la forme de grains ovoïdes ou en massues. Ceux-ci deviennent de plus en plus gros et leur forme ovoïde s'accentue (*fig.* 8).

A partir de ce moment, c'est-à-dire dans la région supérieure de la feuille, les mitochondries ont totalement disparu, mais on trouve à leur place des chloroleucites qui se colorent de la même manière [1] et sont toujours situés exactement dans les mêmes régions que les chondriocontes, en intime contact avec le noyau. Ceux-ci ont la forme de disques ou de gros grains sphériques, uniformément colorés ou présentant

(1) Toutes nos observations ont été faites à l'aide de la méthode IV de Regaud (*Archives d'Anat. microsc.*, t. LXI, 1910).

un centre moins chromophylle que la périphérie (*fig.* 9 et 10). Quelques-uns sont en voie de division.

Finalement, dans la région qui occupe l'extrémité de la feuille, les chloroleucites ont acquis une dimension relativement grande et offrent un aspect nettement vésiculeux ou alvéolaire qui semble dû à la présence dans leur intérieur d'un ou plusieurs petits grains d'amidon incolores (*fig.* 11 et 12). Pendant ces différents phénomènes, les vacuoles se sont considérablement accrues et réduites à deux ou trois par fusion des petites vacuoles primitives.

Dans les feuilles plus développées, les chloroleucites augmentent de dimensions et s'éloignent du noyau. Ils se placent ordinairement dans la partie marginale de la cellule dont le centre est occupé par une ou deux grosses vacuoles. Le cytoplasme devient de plus en plus pauvre; le noyau quitte le centre de la cellule et vient s'accoler à la membrane cellulaire.

Toutes les différentes étapes de cette évolution ont été contrôlées sur des tissus frais.

Ainsi, on observe toutes les formes de transition, d'une part entre les chondriocontes primitifs et les grains ovoïdes, et de l'autre entre les grains ovoïdes et les chloroleucites. Cette transformation peut d'ailleurs ne pas s'effectuer simultanément et il n'est pas rare de rencontrer dans une même cellule, à côté de chloroleucites presque formés, une série de formes intermédiaires entre les chondriocontes et les chloroleucites (*fig.* 9 et 10). On est donc bien forcé d'admettre que les chloroleucites sont le résultat d'une simple transformation des chondriocontes.

C'est là un résultat important, car non seulement il apporte une solution nouvelle au problème encore si obscur de l'origine des chloroleucites, mais il contribue à éclaircir définitivement la question du rôle des mitochondries en donnant raison à ceux qui les considèrent comme des éléments chargés de l'élaboration des produits de différenciation du protoplasme.

Bornons-nous pour le moment à conclure que nos recherches confirment entièrement, en les complétant, les résultats antérieurs obtenus dans d'autres organes et avec des techniques différentes [1] par Pensa [2] et Lewitsky [3] et démontrent d'une manière précise que les chloroleucites sont formés aux dépens des mitochondries des cellules embryonnaires.

---

[1] Pensa, dans les ovaires de diverses Angiospermes, par la méthode de Golgi, et Lewitsky, dans la tigelle d'*Asparagus officinalis*, par la méthode de Meves.

[2] PENSA, *Anatomischen Anzeiger*, t. XXXVIII, 1910.

[3] LEWITSKY, *Berichte der deutschen botanischen Gesellschaft*, t. XXIX, 1911.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'adaptation chromatique complémentaire chez les végétaux.* Note de M. **P.-A. Dangeard**, présentée par M. L. Mangin.

Engelmann a désigné sous le nom d'*adaptation chromatique complémentaire* la propriété que possèdent certains organismes de prendre la couleur complémentaire des rayons qu'ils reçoivent ([1]).

Le phénomène a été étudié par Gaidukov sur l'*Oscillaria sancta* et l'*O. caldariorum* au moyen d'écrans colorés ([2]) et plus récemment en 1906 sur le *Phormidium tenue* et le *Porphyra laciniata* à l'aide d'un spectre et de la lumière électrique ([3]).

L'*Oscillaria sancta* est de couleur violette: au bout de deux mois elle était devenue verte à la lumière rouge, bleu-vert à la lumière jaune, rouge à la lumière verte, brun-jaune à la lumière bleue : on observait une foule de transitions entre ces diverses nuances.

L'emploi du spectre fourni par la lumière électrique réduit considérablement la durée de l'expérience : en quelques heures, la plaque de *Phormidium tenue* de teinte vert-bleu au début prenait la coloration jaune et jaune brun depuis le vert jusqu'au violet : elle restait bleu-vert dans les rayons rouges et jaunes. Inversement le *Porphyra*, rouge au début, devenait vert dans le rouge et le jaune et restait rouge partout ailleurs.

On est assez peu d'accord parmi les biologistes sur l'interprétation et la portée de ces expériences ; aussi avons-nous essayé de reprendre ce problème en utilisant un spectrographe construit sur nos indications par la maison Pellin, grâce à une subvention de la Société des Amis de l'Université de Paris.

Nos expériences ont porté sur un *Lyngbya* qui peut se rapporter par ses dimensions et son aspect au *L. versicolor;* il s'est toujours montré complètement immobile dans nos cultures.

([1]) Engelmann, *Ueber exp. Erzeugung* (*Arch. f. Anat. und Phys.* : Supp., 1902, *p.* 333).

([2]) Gaidukov, *Ueber den Einfluss farbigen Lichts auf die Farb. lebend. Oscillarieen* (*Abh. d. König. Preuss. Akad. d. Wiss.*, 1902, p. 1); *Die Farbe der Algen* (*Hedwigia*, t. 43, 1904).

([3]) Gaidukov, *Die complement. chromat. Adapt. bei* Porphyra *und* Phormidium (*Berich. d. Bot. Gesellsch.*, 1906).

Le spectre obtenu avec un prisme en quartz et une lampe Nernst fonctionnant nuit et jour a été projeté sur la plaque membraneuse formée par l'algue sur les parois du flacon de culture : la partie infrarouge du spectre venait en bordure du lacis de filaments constituant cette plaque membraneuse; celle-ci n'était d'ailleurs recouverte qu'en partie par ce spectre.

Le changement de couleur était déjà sensible au bout des quatre premiers jours: mais l'expérience a duré 3 semaines afin que la question de croissance puisse être envisagée en même temps que la question d'adaptation chromatique.

En ce qui concerne cette dernière, les résultats ont été fort nets : la plaque de *Lyngbya*, qui présentait au début de l'expérience une couleur jaune orangé, avait conservé cette teinte à l'obscurité et aussi en face des rayons qui s'étendent du violet jusqu'à la limite extrême du vert; le changement de coloration débutait brusquement au voisinage de la raie D ; la teinte de l'algue devenue d'un beau vert se maintenait jusqu'à l'infrarouge, aux environs de $\lambda = 740$; l'action de cette partie du spectre avait donc déterminé un changement de coloration qui s'étendait suivant une plage rectangulaire de $\lambda\, 590$ environ jusqu'à $\lambda\, 740$.

La question de croissance se trouve étroitement liée à celle de l'adaptation chromatique.

Si l'on se reporte en effet à une Note récente [1], on voit qu'il existe chez les Oscillaires une concordance remarquable entre les spectrogrammes de fixation, de décoloration, d'absorption et de croissance; la région de croissance du *Phormidium* est exactement la même que celle qui, chez le *Lyngbya* étudié ici et coloré normalement en jaune, montre ensuite une couleur verte; nous avons d'ailleurs, chez le *Lyngbya*, constaté que la croissance s'était faite suivant la bande I de la chlorophylle et aussi suivant une autre bande située vers $\lambda\, 730$ exactement comme chez le *Phormidium*.

En résumé, chez le *Lyngbya versicolor*, l'adaptation chromatique peut être ainsi comprise : la teinte jaune d'or de l'algue se conserve dans toute la partie inactive du spectre au point de vue croissance, c'est-à-dire depuis le violet jusqu'au jaune; la coloration de l'algue devient verte sous l'influence des rayons qui s'étendent depuis le jaune jusqu'à la limite de l'infrarouge; les rayons qui sont actifs dans la synthèse chlorophyllienne des Cyanophycées sont aussi ceux qui déterminent le changement de coloration de l'algue.

(1) P.-A. Dangeard, *Sur les conditions de l'assimilation chlorophyllienne chez les Cyanophycées* (*Comptes rendus*, 3 avril 1911, p. 967).

ANATOMIE COMPARÉE. — *La surface digestive du ventricule succenturié et la musculature du gésier chez les Oiseaux.* Note de M. A. **Magnan**, présentée par M. Edmond Perrier.

Lorsqu'on ouvre l'estomac des Oiseaux, il apparaît avec évidence que la surface du ventricule succenturié et l'épaisseur des muscles du gésier varient dans de grandes proportions et que les variations sont sous la dépendance directe du régime alimentaire. Certains groupes comme les Carnivores montrent un gésier en forme de ballon à parois minces, qui semblent dépourvues de muscles, alors que les Omnivores, tels que les Canards, possèdent un gésier discoïde par suite de la présence de deux masses musculaires très développées. De même, les Piscivores offrent une surface ventriculaire très étendue, tandis que, chez les Granivores, elle paraît réduite au minimum.

Nous avons évalué la surface du ventricule succenturié des Oiseaux en expérience et nous l'avons rapportée à la surface du corps. Nous avons de même mensuré l'épaisseur des muscles du gésier que nous avons comparée à la longueur du corps. Nous résumons les résultats obtenus dans les Tableaux ci-après :

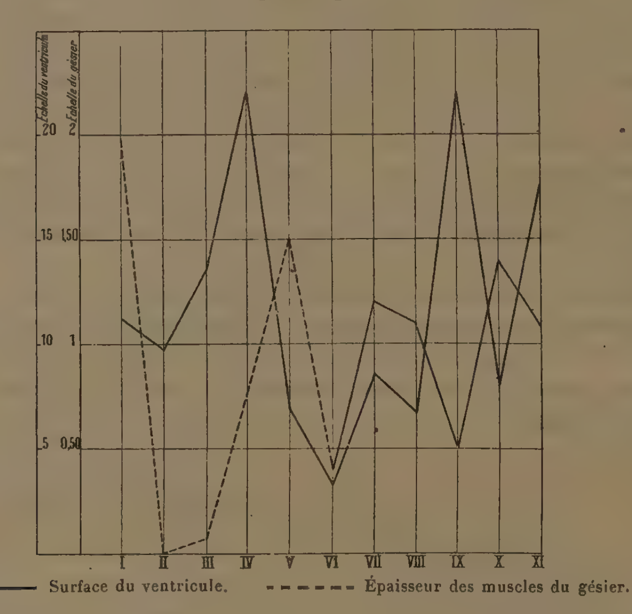
	Surface ventriculaire par unité de surface du corps.	Épaisseur des muscles du gésier par unité de longueur du corps.
I. Omnivores (Canards)	11,30	1,90
II. Carnivores	9,70	0
III. Carnivores piscivores	13,30	0,07
VI. Piscivores	21,80	0,70
V. Granivores	6,90	1,50
VI. Carnivores insectivores	3,25	0,40
VII. Testacivores	8,40	1,20
VIII. Omnivores (Corbeaux)	6,70	1,10
IX. Frugivores	22	0,50
X. Insectivores	8,10	1,50
XI. Granivores insectivores	17,50	1,10

Avec ces chiffres, construisons un graphique. Sur un axe horizontal plaçons, à intervalles égaux, nos onze groupes d'Oiseaux rangés comme ci-dessus. Sur l'ordonnée correspondante à chacun d'eux, plaçons deux points représentant ses quantités de surface ventriculaire et d'épaisseur

musculaire du gésier. Relions par un trait les points relatifs à un même organe.

Nous ferons remarquer de suite que l'épaisseur des muscles du gésier varie identiquement de la même façon que le poids de cet organe, ce qui est logique, le poids étant évidemment l'expression de la plus ou moins grande quantité de tissu musculaire ([1]).

Par contre, nous avons montré que le poids du ventricule varie en sens



Surface du ventricule. Épaisseur des muscles du gésier.

inverse de celui du gésier ([2]). La surface ventriculaire ne se comporte plus ainsi. Or la surface du ventricule ne représente que deux dimensions du ventricule sur trois. Elle est l'expression de sa valeur digestive et laisse de côté l'épaisseur et, par conséquent, la qualité musculaire.

Pour que la relation inverse ait lieu entre le ventricule et le gésier, il faut justement tenir compte de cette épaisseur musculaire, et cela vient à l'appui de ce que nous avancions, à savoir que les gros ventricules des

([1]) Voir la variation en poids du gésier : Magnan, *Le tube digestif et le régime alimentaire des oiseaux* (*Coll. de Morph. dyn.;* Paris, Hermann, 1911).

([2]) Magnan, *Sur une relation inverse du ventricule succenturié et du gésier chez les oiseaux* (*Comptes rendus*, 2 juin 1911).

Oiseaux qui se nourrissent de grosses proies étaient à la fois triturants et sécréteurs, ce qui explique que, dans ces conditions, le gésier soit plus réduit.

GÉOGRAPHIE ZOOLOGIQUE. — *La distribution des Poissons d'eau douce en Afrique*. Note de M. **Jacques Pellegrin**, présentée par M. Edmond Perrier.

Les grandes divisions zoogéographiques sont basées sur l'étude des Vertébrés supérieurs terrestres. La distribution des Poissons d'eau douce reléguée généralement au second plan mérite cependant d'être prise en considération, les migrations de ces animaux étant forcément beaucoup plus limitées par la nécessité de ne pas quitter leur milieu habituel liquide.

Les progrès accomplis durant ces dernières années dans l'état de nos connaissances concernant la faune ichtyologique de vastes continents comme l'Afrique sont considérables. Quelques chiffres, d'ailleurs, en feront ressortir toute l'importance. A la fin de 1800, le nombre des espèces décrites de Poissons habitant continuellement ou temporairement les eaux douces africaines se montait seulement à 32; en 1850, il n'atteignait encore que 142; en 1901, suivant une estimation de G.-A. Boulenger, il s'élevait à 580; aujourd'hui, d'après mes évaluations, il n'est pas moindre de 1218. Comme on le voit, le total des espèces connues a doublé durant ces dix dernières années. Les résultats nouvellement acquis permettent de formuler quelques conclusions d'ordre général.

L'Afrique est constituée, quant à sa faune ichtyologique, par deux parties très inégales :

I. Une parcelle européenne, la *sous-région nord-ouest ou mauritanique*, à caractère nettement paléarctique, comprenant l'Atlas et les bassins côtiers de Tunisie, d'Algérie et du Maroc se jetant dans la Méditerranée et l'Atlantique (Faune dulcaquicole assez pauvre : Cyprinidés, Cyprinodontidés, présence de Salmonidés et Gasterostéidés européens).

II. Un énorme bloc, formé par le reste, c'est-à-dire la quasi-totalité du continent, c'est la *région africaine* de la zone équatoriale cyprinoïde d'A. Günther. Bien que sa physionomie générale présente des rapports d'ensemble indéniables, les nouveaux éléments que nous possédons justifient parfaitement la division en un certain nombre de sous-régions distinctes. Je proposerai donc les sept suivantes :

1° *Sous-région mégapotamique sus-équatoriale.* — Elle comprend les grands fleuves situés au nord de l'Équateur : Sénégal, Niger, Chari, Nil, ce dernier jusqu'à son embouchure dans la Méditerranée, mais à l'exclusion du lac Tsana et du Haut-Nil Bleu et du lac Victoria. On y rattachera comme provinces particulières : d'une part, le Sahara en voie d'assèchement et à faune ichtyologique presque nulle (quelques Cichlidés, Cyprinidés, Cyprinodontidés), et en Asie la Palestine. (Faune générale très riche : Polyptéridés, Lépidosirénidés, Mormyridés, Notoptéridés, Characinidés, Cyprinidés, Siluridés, Cyprinodontidés, Ophiocéphalidés, Anabantidés, Serranidés, Cichlidés, Gobiidés, Mastacembelidés, Tétrodontidés, etc. Familles spéciales : Ostéoglossidés, Cromériidés. Présence des Pantodontidés, des Nandidés, des Phractolæmidés.)

2° *Mégapotamique équatoriale.* — C'est le bassin du Congo sans le Tanganyika avec comme provinces particulières d'une part l'Ogôoué et le Cameroun, d'autre part les rivières d'Angola. (Faune excessivement riche. Toutes les précédentes familles représentées sauf les Ostéoglossidés et Cromériidés. Nombreux genres spéciaux. Présence des Knériidés).

3° *Mégapotamique sous-équatoriale.* — C'est le bassin du Zambèze à l'exception du Nyassa et du Haut Chiré, mais avec le bassin fermé du Ngami qui correspond là à celui du Tchad dans la première sous-région. (Faune encore assez riche. Absence des Polyptéridés, Notoptéridés, Pantodontidés, Knériidés, Phractolæmidés, Nandidés, Serranidés.)

4° *Mégalimnique équatoriale.* — Elle comprend les grands lacs profonds : Victoria, Tanganyika, Nyassa et cela indépendamment des bassins auxquels ils appartiennent et avec lesquels ils ne présentent que peu de rapports. (Faune très riche. Différenciation extrême des Cichlidés. Présence des Lépidosirénidés, nombreuses formes spéciales des Mormyridés, Characinidés, Cyprinidés, Siluridés, Cyprinodontidés, Serranidés, Mastacembelidés, etc.)

Ces quatre sous-régions étaient jusqu'ici englobées en une seule sous le nom de *mégapotamique* par le Dr Sclater.

5° *Orientale.* — Proposée par G.-A. Boulenger, en 1905, elle est formée par l'Abyssinie, avec le lac Tsana et les affluents du Haut-Nil Bleu et les bassins côtiers de l'Afrique orientale, jusqu'au Zambèze. (Faune moyenne. Différenciation des Cyprinidés avec une Loche (*Nemachilus*). Présence des Lépidosirénidés, Mormyridés, Characinidés, Siluridés, Knériidés, Cyprinodontidés, Cichlidés ; pas de Polyptéridés ni de Mastacembelidés.)

6° *Australe.* — Toute l'Afrique australe au sud de Ngami avec comme bassins principaux le Limpopo et l'Orange. (Faune assez pauvre. Grande raréfaction des types dans les principales familles représentées : Cyprinidés, Characinidés, Siluridés, Anabantidés ; présence des Galaxiidés.)

7° *Malgache.* — (Faune pauvre. Raréfaction extrême des types franchement dulçaquicoles. Quelques Cichlidés, Siluridés et Cyprinodontidés. Absence des Characinidés et des Cyprinidés. Prédominance des familles marines entrant dans les eaux douces : Anguillidés, Athérinidés, Mugilidés, Gobiidés.)

Quand les conditions de milieu s'y sont prêtées, la latitude paraît avoir joué un rôle relativement important dans la multiplication des formes ichtyologiques dulcaquicoles africaines. C'est sous l'Équateur, dans le Congo et dans les grands lacs profonds, que la vie est en pleine activité et atteint son complet développement, c'est là que la faune présente son maximum de différenciation. Elle est encore fort riche dans les grands cours d'eau de la région mégapotamique sus-équatoriale, s'affaiblit déjà notablement dans le bassin du Zambèze, pour se raréfier de plus en plus dans l'Afrique australe et à Madagascar, et devenir presque nulle dans les vastes régions désertiques, comme le Sahara dans l'hémisphère nord, le Kalahari dans l'hémisphère sud.

Prise dans son ensemble, la faune dulcaquicole africaine présente des caractères d'homogénéité incontestables, abstraction faite de la partie nord-ouest franchement européenne.

BIOLOGIE GÉNÉRALE. — *La spanandrie et l'oblitération de la reproduction sexuée chez les Chermes.* Note de M. **Paul Marchal**, présentée par M. Yves Delage.

Il est établi que chez les Chermes la reproduction peut se faire par parthénogenèse indéfinie. Nous voulons aborder dans cette Note l'étude des phénomènes par lesquels se manifeste la régression de la reproduction sexuée chez ces Pucerons. Cette étude présente une double portée : elle n'intéresse pas uniquement la science biologique pure, mais, en raison des affinités si étroites qui unissent les Chermes aux Phylloxériens et des analogies très grandes qui existent entre les cycles évolutifs de ces Insectes, elle apporte des éléments utiles pour l'interprétation si discutée de la biologie du *Phylloxera vastatrix*.

Je rappelle que, d'après les travaux de Cholodkovsky et les miens, le *Chermes pini* présente deux races biologiquement, mais non morphologiquement distinctes : 1° le *Chermes pini* indigène, qui se multiplie dans nos forêts par parthénogenèse exclusive sur le *Pinus sylvestris;* 2° le *Chermes pini orientalis*, race originaire de l'Europe orientale (Russie méridionale), qui se multiplie par parthénogenèse sur les Pins, mais présente en outre, sur l'Epicéa oriental, une génération sexuée normale suivie de la formation de galles volumineuses et caractéristiques. Cette race, dont j'ai fait connaître les migrations régulières s'effectuant par deux lignées d'ailés

spécialisées du Pin sur l'Epicéa et *vice versa*, ne se rencontre chez nous que dans les endroits où existe le *Picea orientalis*, planté çà et là dans les parcs ou les établissements horticoles.

La première race, dite *indigène*, peut être considérée comme dérivée de la seconde, de même que le Phylloxéra des vignes européennes, avec son cycle particulier, dérive du Phylloxéra des vignes américaines. N'ayant plus à sa disposition le *Picea orientalis* sur lequel les sexués peuvent évoluer et aboutir normalement, cette race indigène semble s'être déshabituée de la reproduction sexuée, qui ne persiste plus dans le cycle évolutif qu'à l'état de rudiment inutile.

Le *Ch. pini* indigène présente, en effet, tous les ans, au printemps, une lignée d'ailés sexupares. Or, non seulement un très grand nombre d'entre eux se perdent, sans se fixer et sans laisser de descendance, mais, alors même qu'ils rencontrent des Epicéas indigènes (*Picea excelsa*) et qu'ils se fixent sur ces arbres, ils n'y donnent que des sexués incapables d'aboutir à la formation de l'œuf fécondé, et jamais, sur le *Picea excelsa*, on ne rencontre de galle rapportable au *Ch. pini*, attestant le dépôt antérieur d'un œuf fécondé. Si, accidentellement dans un parc, ou dans des conditions expérimentales, le *Ch. pini* indigène rencontre le *Picea orientalis*, qui exerce sur lui une vive attraction, on constate encore, tout au moins dans la très grande majorité des cas, l'avortement de la reproduction sexuée et, jusqu'à présent, je n'ai pas davantage réussi à obtenir la continuation du cycle dans ces circonstances particulières.

Il y a donc, dans les conditions habituelles de notre pays, faillite complète de la reproduction sexuée chez le *Ch. pini*, qui est pourtant une espèce extrêmement abondante. Or, cette faillite que Cholodkovsky avait déjà constatée, s'accompagne d'un fait non encore signalé et très remarquable : l'absence des mâles. La lignée des sexués ne comporte que des femelles, aussi profondément différenciées des lignées parthénogénétiques que les femelles produisant l'œuf d'hiver chez le Phylloxéra le sont des radicicoles et des gallicoles ; et ces femelles fécondables, condamnées pourtant à la virginité, sont innombrables ; c'est par centaines de mille que je les ai vues cette année sur les troncs de jeunes Epicéas, entassées et chevauchant les unes sur les autres au niveau des verticilles, de façon à former de larges taches ou des bandes rouges circulaires ; ces agglomérations féminines persistèrent depuis le milieu de juin jusqu'à la seconde semaine de juillet, sans qu'aucun mâle vînt répondre à leur attente.

En somme, chez le *Ch. pini*, présentant une parthénogenèse suffisante,

la reproduction bisexuée, devenue inutile, a régressé; mais cette régression n'a touché profondément que l'un des deux membres, le sexe mâle, c'est-à-dire celui qui présente la plus haute différenciation sexuelle. Le sexe femelle, bien que différencié pour la reproduction bixexuée, a persisté, mais comme une sorte de rudiment infonctionnel et inutile. Je propose de donner à ce nouveau phénomène de la disparition ou de l'extrême rareté des mâles dans une lignée nettement spécialisée pour la reproduction bisexuée, le nom de *spanandrie*. — Parallèlement à ce qui précède, j'ai obtenu la race *Ch. pini orientalis* pure, en contaminant des Pins sylvestres avec des ailés (*migrantes alatæ*) issus des galles du *Ch. pini orientalis* sur *Picea orientalis* et j'ai constaté l'année suivante, en faisant accomplir la migration de retour sur ce dernier arbre à la lignée d'ailés sexupares qui s'était développée sur les Pins contaminés, que leur descendance sur le *Picea orientalis* comportait non seulement des femelles, mais des mâles fort nombreux; les femelles fécondées pondirent alors, à la base des pousses, des œufs qui se développèrent pour donner naissance à une très abondante lignée de fondatrices. Ces faits, dont je cherche à vérifier la généralité par de nouvelles expériences, tendent à établir que chez le *Ch. pini* les mâles sont d'autant plus nombreux que les sexupares qui les engendrent sont plus rapprochés d'une génération sexuée antérieure; le maximum (réalisé dans l'expérience précédente) étant obtenu lorsque les sexupares ont pour ascendants des *migrantes alatæ* (gallicoles sur *Picea orientalis*) de l'année précédente; le minimum s'observant par contre lorsque les sexupares proviennent de Chermes qui se sont multipliés par parthénogénèse exclusive sur le Pin sylvestre depuis un très grand nombre d'années; c'est alors le cas du *Ch. pini* indigène chez lequel les mâles sont disparus ou n'apparaissent que dans des conditions extrêmement rares.

Si je pense devoir faire cette réserve de l'existence possible de mâles extrêmement rares chez le *Ch. pini* indigène, c'est que leur formation éventuelle sur les *Picea orientalis* se rencontrant dans les parcs me semble vraisemblable. Je dois dire toutefois que le *Picea orientalis* que j'ai planté au début de 1909, dans une forêt, près de Pins envahis par le *Ch. pini*, s'est garni de nombreux sexupares (féminipares) en 1909, en 1910 et en 1911, que j'ai constaté l'apparition de nombreuses femelles, mais que je n'ai vu ni mâles, ni fondatrices et que, jusqu'à ce jour, aucune galle n'est apparue; il en est de même pour quatre autres Epiceas orientaux que j'ai placés dans des conditions analogues à la fin de 1909. Toutefois, les arbres plantés étant de petite taille, le nombre des sexupares fixés n'a pu être encore assez grand

pour qu'on puisse conclure à la séparation complète des deux races biologiques *Ch. pini* et *Ch. orientalis* et à l'impossibilité pour la première de se convertir dans la seconde.

MÉDECINE. — *Considérations sur les réactifs employés pour la détermination des taches de sang en médecine légale.* Note de M. **Bordas**, présentée par M. d'Arsonval.

Dans une Note parue le 10 juillet 1911 et ayant pour titre *Sur la valeur du réactif de Meyer dans la recherche du sang*, M. A. Sartory s'exprime ainsi :

Nous avons démontré antérieurement (*Comptes rendus de la Société de Biologie*, 10, 17 et 24 juin et 1er juillet 1911) que certains réactifs employés jusqu'ici pour caractériser les oxydases directes ou indirectes (teinture de gaïac fraîche, benzidine en solution alcoolique additionnée d'acide acétique, réactif gaïac pyridine et essence de térébenthine active) ne possédaient pas le degré de spécificité qu'on doit attendre d'un réactif sur lequel se base une détermination d'espèce.

Nous avions dans plusieurs Communications antérieures [1] insisté sur le peu de valeur des réactions colorées, basées sur la décomposition de l'eau oxygénée. Nous avions en effet signalé qu'un grand nombre de produits, *a priori* les plus disparates, étaient susceptibles de libérer de l'eau oxygénée, l'oxygène soit à l'état actif, soit à l'état inactif, et nous avions conclu en mettant en doute l'existence, dans certains liquides de l'économie, de diastases peroxydantes, diastases décelées uniquement par ces réactifs.

M. A. Sartory confirme aujourd'hui, après d'autres auteurs (Rochaux, Thévenon, etc.), le manque de spécificité que nous avions signalé précédemment.

D'autre part nous avions, dans une Communication présentée à l'Académie des Sciences le 28 février 1910 ayant pour titre *Étude médicale de la réaction à la benzidine dans la détermination des taches de sang*, démontré que la réaction de Rudolf Adler obéissait aux lois générales ci-dessus et qu'une foule de liquides organiques, colloïdaux, substances finement pulvérisées, corps poreux, etc., étaient susceptibles de donner la réaction bleue que Macweney considérait à tort comme spécifique de la présence du sang.

---

(1) *Comptes rendus*, t. 148, 19 avril 1909; t. 149, 29 novembre 1909, et t. 150, 28 février 1910. — *Revue d'hygiène alimentaire*, t. VII, novembre 1909.

Nos conclusions étaient (¹) que l'expert doit, dans le cas d'une réaction positive avec la benzidine, rechercher la nature des taches suspectes par des *procédés plus rigoureux avant de conclure* et nous ajoutions que le principal avantage du réactif d'Adler était qu'il dispensait l'expert de poursuivre ses investigations lorsque la réaction était négative.

Ce sont là des conclusions dont la forme est en quelque sorte classique en médecine légale et on les retrouve d'ailleurs dans les Ouvrages d'Ogier, Vibert, Thoinot, Lacassagne, lorsque ces auteurs traitent de la détermination des tâches de sang par les procédés de Van Deen, Taylor, etc.

Ces recherches de M. A. Sartory sur la valeur de ces différents réactifs et les conclusions qui en découlent sont donc conformes aux nombreux travaux publiés sur ce sujet.

MÉDECINE. — *Recherches sur la pathogénie des lésions artério-scléreuses.* Note de M. Y. Manouélian, présentée par M. E. Roux.

Depuis deux ans, sur le désir de M. Metchnikoff, nous avons entrepris des recherches sur les lésions artério-scléreuses. Nous avons étudié l'action de trois staphylocoques sur des lapins et sur quelques singes, et il ressort nettement de nos nombreuses expériences que l'injection intra-veineuse de ces microbes, soit tués par la chaleur à 100°, soit affaiblis par le chauffage à 55° pendant 1 heure, soit vivants et n'ayant subi aucun traitement préalable, détermine au bout de quelque temps des lésions artério-scléreuses. Nous nous proposons de publier prochainement nos études sur cette question.

Nous avons étudié en même temps un certain nombre d'aortes humaines athéromateuses et nous avons suivi de près les recherches de M. Metchnikoff sur la production de l'artério-sclérose par les produits de la putréfaction intestinale : le phénol, le paracrésol, etc. En examinant les coupes histologiques des lésions artérielles de diverses provenances, nous avons été frappés de voir que les lésions des vasa-vasorum manquaient presque constamment, et dans les cas, *très rares* d'ailleurs, où elles existaient, elles étaient absolument insignifiantes et partant incapables de provoquer des lésions tant soit peu importantes.

Nous nous sommes demandé si le système nerveux ne jouait pas un rôle dans la pathogénie des lésions artério-scléreuses.

(¹) *Comptes rendus*, t. 150, 28 février 1910.

Nos dissections sur le chien ont établi ce fait, que des plexus solaires et des plexus secondaires qui en proviennent prend naissance assez fréquemment un filet nerveux qui se rend à l'aorte abdominale au niveau de l'origine de l'artère rénale gauche.

Sur quatre chiens âgés de 2 à 3 ans, nous avons *arraché* entre deux fortes pinces ce filet nerveux tout près de sa distribution aortique, et nous avons eu le soin d'enlever un tronçon important que nous avons réservé à l'examen histologique.

Un de ces chiens a été sacrifié au bout de 20 jours, les trois autres au bout de 2 mois. A l'autopsie, nous avons constaté des plaques scléreuses dans la région de l'aorte correspondant au filet nerveux arraché. Le reste de l'aorte était absolument indemne, sauf dans un cas où, en même temps que la plaque scléreuse de la région rénale, il y avait cinq nodules cartilagineux au niveau de la crosse.

Chez un cinquième chien, nous avons tenté une délicate opération qui a pleinement réussi, grâce à l'intervention de M. Magne, le distingué chef de laboratoire de l'École vétérinaire d'Alfort. Après avoir ouvert la cage thoracique, nous avons incisé le péricarde et nous avons arraché un assez gros filet nerveux se rendant à l'artère pulmonaire ; 65 jours après cette opération, nous avons sacrifié l'animal, et à l'autopsie nous avons constaté une plaque scléreuse au niveau de la région correspondante du filet nerveux.

Toutes les coupes histologiques des plaques scléreuses montrent des lésions manifestes : dégénérescence de fibres élastiques et leur remplacement par du conjonctif, végétations au niveau de la tunique interne.

Ces faits nous autorisent à conclure que les lésions nerveuses jouent un rôle important dans la production des lésions artério-scléreuses. Nous nous demandons aussi si les agents considérés comme *causes déterminantes* de ce processus morbide ne provoquent pas des lésions nerveuses qui, à leur tour, produiraient des lésions artério-scléreuses. De là, nécessité urgente d'étudier l'état du système nerveux dans l'artério-sclérose. C'est ce que nous nous promettons de faire.

MÉDECINE. — *Sur la thérapeutique mercurielle de la syphilis expérimentale du lapin et de la spirillose brésilienne.* Note de MM. **L. Launoy** et **C. Levaditi**, présentée par M. E. Roux.

Dans une Note parue dans le *Bulletin de la Société chimique* (t. IX-X, n° 11, 1911, p. 532), M. Fourneau décrit une classe nouvelle de combinaisons mercurielles dérivées des dithiocarbonates de la sarcosine. Ces sels sont caractérisés à la fois par leur grande instabilité et, ce qui paraît contradictoire, par ce fait que le mercure est dissimulé à ses réactifs ordinaires (hydrogène sulfuré, alcalis). Ce sont, en somme, des sulfures de

mercure d'une forme particulière, donnant des solutions incolores, quand elles sont fraîchement préparées, très colorées au contraire, quand elles sont vieilles ou qu'elles ont été chauffées; dans ce dernier cas, elles prennent les propriétés des solutions colloïdales.

Nous avons étudié, sous la direction de M. Fourneau, le *phénylméthylaminoacétate de potasse dithiocarbonate de mercure*, sel appartenant à la série dont il est question. Ce sel dérive non pas de la sarcosine, mais de son homologue de la série aromatique, qui est l'acide phénylméthylaminoacétique. Il a pour formule

$$\left(\begin{array}{c} C^6H^4 - CH - COOK \\ \quad\quad | \\ CH^3 - N - CS - S \end{array}\right)^2 = Hg.$$

Nous l'avons examiné, tant au point de vue pharmacologique qu'au point de vue de son action thérapeutique, dans la *spirillose des poules* et la *syphilis expérimentale du lapin*. Le dithiocarbonate de mercure est un sel soluble dans l'eau; ses solutions ne précipitent pas les matières protéiques, et, contrairement au sublimé, elles sont très peu hémolysantes. Il renferme 25 pour 100 de mercure. Nous avons éprouvé sa toxicité pour le lapin, la poule et le calfat (*Padda*). $0^g,01$ par kilogramme, et par voie intraveineuse, tue le lapin en 12-15 jours. Les poules, plus résistantes, supportent $0^g,015$ par kilogramme, et l'on peut renouveler cette dose après 24 heures, sans provoquer la mort. Quant au calfat, il résiste à l'injection de $0^g,0008$, dans les muscles.

Les lapins qui succombent avec des doses supérieures à $0^g,01$, montrent tous les signes de l'intoxication mercurielle.

Action thérapeutique. — 1° *Spirillose des poules.* — Pas d'action manifeste chez le calfat. Chez la poule, si le médicament ($0^g,015$ par kilogr.) est administré le jour même de l'apparition des spirilles dans le sang, les parasites disparaissent de la circulation 24 heures après. Plus tard, deux injections consécutives (même dose) sont nécessaires. Enfin, le médicament n'influence pas la crise, s'il est administré à un moment où la maladie atteint son acmé.

2° *Syphilis testiculaire du lapin.* — Nous nous sommes servi du virus de passage (Truffi) et de l'inoculation intrascrotale. Les trois lapins qui ont servi à nos expériences étaient porteurs de grosses lésions (2^{cm} à 3^{cm} de diamètre), ulcérées ou non, mais très riches en tréponèmes. Injection du médicament dans les veines.

Lapin n° 1 reçoit $0^g,01$ par kilogr. Le 2e jour, les spirochètes mobiles sont devenus rares; le 3e jour, on ne trouve que de très rares tréponèmes immobiles et les chancres

ont diminué de volume; le 8ᵉ jour, plus de tréponèmes, les lésions sont très réduites; le 10ᵉ jour, guérison presque complète, mais on trouve encore des *cadavres de spirochètes* jusqu'au 12ᵉ jour, dans un tout petit nodule. L'animal est mort le 14ᵉ jour. *Guérison des chancres en 13 jours.*

Lapin n° 2 : très gros chancres; reçoit $0^g,005$ par kilogramme. Le 2ᵉ jour la croûte se dessèche, l'œdème est diminué. La plupart des tréponèmes sont immobiles. Le 3ᵉ jour, de nouveau, non rares parasites mobiles. Le 7ᵉ jour, le chancre a diminué; *nouvelle injection* de $0^g,003$ par kilogramme (*en tout* $0^g,008$ par kilog.). Le 9ᵉ jour, les croûtes se détachent, cadavres de tréponèmes, diminution de moitié du volume des chancres. Le 13ᵉ jour, petits nodules couverts de croûtes. *Guérison complète vers le 15ᵉ jour.*

Lapin n° 3 : grosse lésion non ulcérée (3^{cm} de diamètre); reçoit $0^g,0016$ par kilogramme. Après 6 jours, la lésion a diminué, mais elle contient de nombreux tréponèmes mobiles; on fait une nouvelle injection de $0^g,0045$ par kilogramme. Le 8ᵉ jour, plus de tréponèmes vivants, rien que des cadavres; la lésion a diminué de moitié, il y a eu formation de croûtes. Le 9ᵉ jour, grosse diminution de la lésion, la croûte est prête à tomber, collection purulente sous la croûte. Le 12ᵉ jour diminution de $\frac{2}{3}$; 2 à 3 cadavres de spirochètes. Le 14ᵉ jour, très rares spirochètes *mobiles*. On injecte $0^g,006$ par kilogramme (en tout $0^g,121$ par kilogramme). Les tréponèmes disparaissent le lendemain. *Guérison complète le 19ᵉ jour.*

Chez les lapins non traités, les chancres volumineux ne guérissent spontanément qu'au bout *d'un mois et demi à deux mois.*

Il en résulte que *le composé mercuriel étudié par nous exerce une action curative manifeste dans la spirillose brésilienne et la syphilis expérimentale du lapin.* D'autres dérivés de la même série sont à l'étude.

Rappelons que, parmi les divers composés mercuriels, le sublimé, le salicylate de mercure, le mercure colloïdal et le diamidodiphénylmercuridicarbonate de soude ont été étudiés au point de vue de leur action curative dans les spirilloses et la syphilis (Neisser, Uhlenhut et ses collaborateurs Manteufel, Weidanz et Mulzer, Tomasczewski, Blumenthal). Les résultats n'ont pas été très satisfaisants (sauf pour le dernier de ces corps, qui, d'après Ferd. Blumenthal, paraît mieux agir que les autres).

MICROBIOLOGIE. — *Recherches sur la flore intestinale. Isolement des microbes qui attaquent spécialement les produits ultimes de la digestion des protéiques.* Note de M. **Albert Berthelot**, présentée par M. E. Roux.

L'action néfaste, pour notre organisme, des produits de la putréfaction intestinale est maintenant bien connue; tout récemment encore M. Metchni-

koff a établi que le phénol, le *p*-crésol et l'indol, résorbés sans cesse au niveau de l'intestin, sont capables de déterminer à la longue des lésions graves des artères, du foie et des reins [1]. Il importe donc d'étendre les quelques connaissances que nous possédons sur la flore intestinale et, en particulier, de dépister parmi les espèces microbiennes qui la composent celles qui produisent, aux dépens des constituants de molécules albuminoïdes, les plus grandes quantités de substances nocives, que ce soient des phénols ou bien des ptomaïnes.

Un certain nombre des bactéries qui pullulent dans le tiers inférieur de notre tube digestif doivent avoir pour aliment d'élection les acides aminés et autres corps azotés qui sont les produits ultimes de la désintégration diastasique et microbienne des protéiques ; c'est certainement parmi ces espèces bactériennes qu'il faut chercher les grandes productrices de composés toxiques.

A cause même de leur affinité pour un certain genre d'aliments, j'ai pensé qu'il fallait, pour isoler ces microbes, mettre de côté les méthodes habituellement employées pour l'étude bactériologique du contenu intestinal et ensemencer avec les matières fécales non plus des milieux très riches, où se développent toutes les espèces, mais des liquides nutritifs ne contenant comme aliment organique qu'un seul corps azoté choisi entre les divers produits d'hydrolyse des albuminoïdes.

L'idée première de cette méthode d'isolement m'a été suggérée par un travail de M. Traetta-Mosca. Cet auteur, en ensemençant avec du fumier un milieu ne contenant comme substance organique que de la tyrosine, est parvenu à isoler d'emblée un bacille produisant aux dépens de cet aliment aminé de l'acide hydroparacoumarique [2].

J'ai donc entrepris l'étude de la flore intestinale sur de nouvelles bases et, m'appuyant sur le principe que je viens d'exposer, j'ai commencé mes recherches à l'aide de milieux renfermant de la tyrosine ou du tryptophane. J'ai surtout utilisé la tyrosine que j'ajoutais, à la dose de $0^g,75$ à 2^g pour 1000, à une solution minérale contenant pour un litre d'eau : SO^4K^2 : 0,20 ; SO^4Mg : 0,20 ; PO^4K^2H : 0,50 ; AzO^3K : 0,25 ; $CaCl^2$: 0,02.

J'ai employé ce milieu pour de nombreux essais ; les résultats que j'ai obtenus ayant toujours été concordants, je ne les décrirai pas ici. Je me contenterai de faire

---

(1) ELIE METCHNIKOFF, *Etudes sur la flore intestinale. Poisons intestinaux et scléroses* (*Ann. Institut Pasteur*, t. XXIV, 1910, p. 755).

(2) F. TRAETTA-MOSCA, *La fermentazione della tirosina* (*Gazetta Chimica Italiana*, 1910, anno XL, Parte I).

connaître ce que j'ai constaté lorsque j'ai appliqué pour la première fois la méthode que je préconise.

Pour cette expérience, j'avais ensemencé le milieu à la tyrosine avec des matières fécales provenant d'un sujet souffrant depuis longtemps de troubles intestinaux. Ces matières renfermaient des espèces microbiennes très variées et j'avais pratiqué l'ensemencement avec le volume d'une tête d'épingle de fèces pour 200^{cm^3} de liquide. Après 24 heures de séjour à 37°, le milieu aminé était déjà trouble; j'ai fait alors deux passages sur le même milieu suivis d'un isolement en gélose profonde et sur gélose inclinée [1]. Dans ces conditions, j'ai isolé trois microbes dont je publierai ultérieurement les caractères. Ce sont des anaérobies facultatifs, non protéolytiques, mais peptolytiques; ils présentent une affinité marquée pour les amino-acides, puisqu'ils se développent abondamment dans des milieux où la tyrosine est remplacée par le tryptophane, l'alanine, l'histidine, la leucine, l'acide aspartique ou le glycolle.

Un d'entre eux attaque le tryptophane en donnant beaucoup d'indol et en transformant ensuite une partie de celui-ci en produits colorés; les deux autres très voisins colorent rapidement en rouge groseille une solution nutritive à base de tyrosine (2 pour 1000), et y produisent en 15 jours la quantité réellement considérable de 797^{mg} de phénol par litre; à tel point, qu'avant toute recherche chimique, j'avais reconnu la présence de ce corps à l'odeur d'eau phéniquée que répandait la culture.

Il est donc possible, à l'aide de milieux ne renfermant comme aliment organique qu'un seul acide aminé, d'isoler des microbes nettement *acidaminolytiques*, puisqu'ils sont seuls, parmi le grand nombre d'espèces ensemencées, à se développer dans d'aussi mauvaises conditions et qu'ils déterminent l'apparition, dans le milieu de culture, de produits de dislocation de la molécule aminoïque considérée. La spécificité de ces microbes vis-à-vis de tel ou tel amino-acide est loin d'ailleurs d'être absolue; en effet, avec la tyrosine, j'ai obtenu une espèce ayant une grande affinité pour le tryptophane et se développant fort bien sur d'autres acides aminés.

Grâce à la méthode que je viens d'exposer on arrivera peut-être à sélectionner des facteurs microbiens de l'auto-intoxication intestinale beaucoup plus puissants que ceux déjà connus; peut-être trouvera-t-on également de cette façon des microbes intestinaux générateurs de substances dont l'hyperproduction pathologique est actuellement mise sur le compte de troubles de la nutrition.

En collaboration avec M. D. Bertrand, j'ai commencé l'examen méthodique de nombreux échantillons de fèces normales ou pathologiques. Nous avons jusqu'ici employé des milieux à la tyrosine; ils nous ont permis

---

[1] Ce milieu était préparé en solidifiant la solution nutritive de tyrosine avec de la gélose.

d'obtenir des résultats intéressants et d'isoler des espèces nouvelles; nous utiliserons ensuite le tryptophane, puis les autres amino-acides et autres corps azotés qu'on trouve dans les produits d'hydrolyse des divers protéiques (y compris les nucléoprotéides). Nous nous réservons d'appliquer le principe qui fait l'objet de cette Note à l'étude du contenu intestinal des éclamptiques, des uricémiques et des oxaluriques; nous nous proposons également de rechercher parmi les microbes les plus communs, et en particulier ceux de la putréfaction, quelles sont les espèces qui possèdent la fonction acidaminolytique à un degré suffisant pour constituer un caractère différentiel.

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Principes de l'analyse morphologique des niveaux d'érosion appliquée aux vallées alpines.* Note de M. **Em. de Martonne**, présentée par M. Michel Lévy.

Les vallées alpines présentent des traces indiscutables de multiples niveaux d'érosion sous forme de *replats* interrompant à différentes hauteurs la pente raide des versants. La présence de glaciaire récent à presque tous les niveaux ne permettant pas de classer ces formes comme on peut le faire pour des terrasses alluviales, la seule méthode qui semble permettre de déterminer les relations des replats est une méthode d'analyse morphologique. Divers essais inspirés par cette idée ont été tentés par des géologues et géographes, tels que A. Heim, A. Bodmer, A. Penck, Ed. Bruckner, H. Hess, E. Gogarten, E. Romer. Les résultats auxquels sont arrivés ces auteurs en étudiant les mêmes vallées sont tellement discordants que la légitimité de l'analyse morphologique peut être mise en doute.

Penck et Bruckner reconnaissent 2 niveaux d'érosion, H. Hess et Romer en trouvent 4, Heim et Bodmer 5, Gogarten 17. Pour les uns, les replats sont dus à l'érosion glaciaire; pour les autres, à l'érosion fluviale, accompagnée ou non de mouvements du sol quaternaires.

Il serait pourtant injuste de faire état de ces contradictions pour rejeter comme inutilisable un procédé de recherche scientifique, dont la méthode n'a jamais été précisée d'une manière systématique.

Des études poursuivies depuis plusieurs années sur diverses vallées alpines m'ont permis de fixer les principaux desiderata auxquels doit satisfaire une analyse morphologique correcte. Ayant pu profiter de l'expérience de mes devanciers et utiliser pour les constructions cartographiques les levés de précision au $\frac{1}{20000}$ exécutés par l'État-Major français pour la nouvelle carte au $\frac{1}{50000}$, je crois être arrivé à fixer des règles telles que, en les suivant rigoureusement, les chances d'erreur soient réduites

au minimum. Ces règles pourraient être utilement appliquées, même en dehors des régions alpines, à toute étude morphologique qui se propose de classer les formes d'après leur âge et leurs relations naturelles.

1. La plupart des formes de relief du sol étant le résultat du développement des vallées, on cherche à reconstituer les anciennes vallées.

2. L'élément essentiel des vallées étant le thalweg, on cherche à reconstituer les anciens thalwegs dont la pente et l'altitude permettent de mesurer les progrès de l'érosion.

3. La forme la plus ordinaire des thalwegs étant une courbe parabolique appelée *profil d'équilibre*, le raccordement des fragments de thalwegs doit être fait en vue de reconstituer un pareil profil. On n'admettra d'anomalie que dans le cas où il n'y a pas de doute.

4. Le procédé d'analyse le plus rationnel consiste à dresser, d'après des cartes en courbes de niveau à une échelle au moins égale au $\frac{1}{50000}$, des profils transversaux au thalweg actuel. L'inspection du terrain seule, la lecture de la carte en relevant les cotes de replats, ne peuvent donner qu'une orientation, et laissent place à des erreurs inévitables.

5. Si l'on élimine les plates-formes structurales, on peut admettre que tout adoucissement de pente dans un profil transversal indique la proximité d'un ancien fond de vallée, mais non le fond lui-même. Pour trouver ce fond, on prolongera suivant une allure parabolique la partie du profil située au-dessus de la rupture de pente jusqu'au-dessus du thalweg actuel.

La valeur des résultats obtenus dépend de l'écartement plus ou moins grand des fragments de versants conservés. Il en résulte que l'erreur probable augmente avec l'altitude relative des anciens thalwegs. Ce désavantage est heureusement atténué par le fait que les niveaux supérieurs correspondent à des formes plus mûres que le niveau inférieur (sans quoi elles ne seraient pas conservées) et ont par suite des pentes relativement douces.

6. Les profils doivent, autant que possible, suivre la ligne de plus grande pente des versants, sans s'astreindre à être absolument rectilignes.

7. On évitera de les faire suivre des arêtes comprises entre deux vallées affluentes rapprochées, l'intersection des versants pouvant oblitérer les

niveaux d'érosion ou créer des replats sans rapport avec l'évolution de la vallée principale.

8. Le nombre des profils doit être multiplié le plus possible, pour diminuer les chances d'erreur dans les raccordements. Une moyenne de trois profils pour 2^{km} de longueur du thalweg est le minimum.

9. La nécessité d'éliminer les plates-formes structurales sans rapport avec des niveaux d'érosion et les replats provenant d'accumulations morainiques ou torrentielles locales, impose la nécessité de revoir sur le terrain chaque profil.

10. Cette nécessité s'impose aussi pour reconnaître la pente longitudinale et l'extension vraie des replats. Des anomalies réelles pourraient échapper par un raccordement dont l'étude cartographique seule ne permettrait pas de soupçonner l'inexactitude.

Le terme d'une étude des niveaux d'érosion, conduite suivant cette méthode, sera un profil longitudinal des anciens thalwegs rapportés au profil du thalweg actuel et, si possible, une carte d'extension des fragments d'anciennes vallées conservées. Les résultats seront d'autant plus précis qu'on aura satisfait plus ou moins complètement aux conditions énoncées. Les circonstances pourront parfois rendre impossible de satisfaire aux conditions 6, 7 et 8.

Pour les Alpes, dans les cas les plus favorables, je crois qu'on peut fixer l'ancien thalweg à 10^m près pour les bas niveaux, à 25^m ou 50^m près pour les hauts niveaux. L'incertitude augmentant avec l'altitude relative, on peut exprimer l'approximation en fonction de cette altitude : l'erreur moyenne allant à 5 ou 10 pour 100. Si l'on néglige la condition 5, comme l'ont fait plusieurs auteurs, l'erreur peut dépasser 25 pour 100.

L'interprétation des résultats de l'analyse morphologique n'est évidemment possible qu'à la lumière d'une analyse géologique. Les anomalies des profils d'anciens thalwegs, qui dépassent les erreurs possibles, doivent être expliquées soit par des influences lithologiques, soit par des mouvements du sol, soit par des captures, soit par des influences glaciaires.

L'âge des niveaux d'érosion ne peut être fixé que par des dépôts alluviaux avec lesquels ils se raccordent vers l'aval. Dans le cas des vallées d'érosion fluviale, la solution est assez simple.

Il n'en est pas de même pour les vallées glaciaires alpines, où l'origine

des terrasses fluvioglaciaires est toujours plus haute que le lit du glacier de la même période.

L'analyse morphologique des vallées de l'Arc et de l'Isère m'a conduit à des résultats qu'on peut interpréter à la lumière des faits géologiques actuellement connus.

M. A. **Guépin** adresse une Note intitulée : *Sur la nature et les causes de l'hypertrophie prostatique*.

M. Emm. **Pozzi-Escot** adresse une Note intitulée : *La vie des oiseaux au désert.*

A 4 heures un quart, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 4 heures trois quarts.

G. D.

ERRATA.

(Séance du 10 juillet 1911.)

Note de M. *G. Sagnac*, Strioscopie et striographie interférentielles :

Page 92, ligne 32, *au lieu de* Le jet de gaz d'éclairage a $0^{cm},7$ de largeur et $0^{cm},4$ d'épaisseur, *lire* $0^{cm},07$ de largeur et $0^{cm},22$ d'épaisseur.

Page 93, ligne 23, *au lieu de* comme dans le dispositif précédent, de petites images brillantes, *lire* donnent de petites images brillantes.